

RESUMEN

El creciente aumento del desarrollo de las nuevas tecnologías hace que se necesiten investigar nuevos materiales para su fabricación. La mayoría de estos materiales están compuestos de elementos que son escasos en la corteza terrestre y que no existen como mineral, sino que están dentro de la red cristalina de algún otro. En el caso del indio y el germanio, la esfalerita es su principal portadora. Mundialmente se encuentran grandes depósitos, principalmente en sistemas epitermales polimetálicos, con elevadas concentraciones de estos metales. En Cataluña, los depósitos en los que se ha encontrado esfalerita son del tipo filón, skarn, MVT y SEDEX.

El objetivo de este trabajo es hacer una valoración de la cantidad de indio y germanio que se encuentra en la esfalerita de los principales depósitos ricos en este mineral en Cataluña. Para ello se tomaron muestras en diez localizaciones diferentes y se analizaron mediante microsonda electrónica.

Los resultados del estudio muestran que las esfaleritas ricas en Fe son las que contienen una mayor proporción de indio y germanio. Es el caso del depósito de Port-Bou, en Gerona, el contenido en indio alcanza el 0,13% en peso de la esfalerita, y el depósito de El Molar, en la zona del Priorat, con valores de 0,10 % en peso. El germanio en cambio se encuentra en mayor cantidad en los depósitos de Porrera, Tarragona, y en Osor, Gerona, con unas concentraciones que alcanzan el 0,13% y 0,10 % de Ge en peso de la esfalerita, respectivamente.

Los resultados obtenidos en este trabajo muestran los depósitos con mayor potencial para llevar a cabo estudios más exhaustivos y poder rentabilizar la extracción de este mineral.

ABSTRACT

The increasing development of new technologies makes it necessary to investigate new materials for its manufacture. Most of these materials are composed of elements that are scarce in the Earth's crust and do not exist as a mineral but are within the crystalline lattice of some other. In the case of indium and germanium, sphalerite is its main carrier. Globally large deposits are found, mainly in polymetallic epithermal systems, with high concentrations of these metals. In Catalonia, the deposits in which sphalerite has been found are of the vein type, skarn, MVT and SEDEX.

The objective of this study is to evaluate the amount of indium and germanium found in the sphalerite of the main deposits rich in this mineral in Catalonia. Samples were collected at ten different locations and analyzed by EMPA.

The results of the study show that the Fe-rich sphalerite are those containing a higher proportion of indium and germanium. This is the case of the Port-Bou deposit in Gerona, the indium content reaches 0,13% by weight of the sphalerite, and the El Molar deposit in the Priorat area, with values of 0,10% in weight. The germanium, on the other hand, is found in most of the deposits of Porrera, Tarragona, and Osor in Gerona, with concentrations reaching 0,13% and 0,10% Ge by weight of the sphalerite, respectively.

The results obtained in this work show the deposits with greater potential to carry out more exhaustive studies and to be able to profit the extraction of this mineral.



Escola Politècnica Superior
d'Enginyeria de Manresa

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

PRESENCIA DE INDIO Y GERMANIO EN ESFALERITA DE DEPÓSITOS MINERALES DE CATALUÑA

Autora: Cecilia Villarino Vicente

Tutora: María Pura Alfonso Abella

Titulación: Ingeniería de Mines

Escola Politècnica Superior d'Enginyeria de Manresa.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar agradezco a mi familia todo el esfuerzo que han hecho para que pudiese terminar esta carrera, por estar ahí, por el apoyo y por los ánimos cuando los necesitaba. A Pura, por toda la paciencia que ha tenido conmigo, explicando una y otra vez las cosas y siempre con una sonrisa.

Al Departamento de Recursos por haberme dejado usarlo y poder así preparar las muestras para el análisis.

Al Museo Valentí Masachs, por haberme cedido las muestras, y a la fuente privada por haberme cedido otras más.

A mi pareja, por aguantar tantos meses de trabajo, estudios, por haber aburrido los domingos en casa mientras yo lo hacía.

Y a mi pequeña Laia, porque es la que me da fuerzas para poder con todo.

Gracias,
Cecilia.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	6
2. EL INDIO EN OTROS PAÍSES: TIPO DE MINERALIZACIÓN Y DEPÓSITO, TIPO DE ROCA, CONTENIDO DE IN	7
2.1. Indio en Europa.....	7
2.1.1. El Cierco, Alta Ribagorça	8
2.1.2. Freiberg, Alemania.....	8
2.1.3. Finlandia.....	8
2.1.4. Neves Corvo, Portugal	9
2.1.5. SW Inglaterra	10
2.2. Indio mundial.....	10
2.2.1. Mount Pleasant, Canadá.....	11
2.2.2. Depósitos de Tosharn (India) y Goka (Japón).....	12
2.2.3. Sistemas Epitermales de la Patagonia	13
2.2.4. China	15
2.2.5. Mongolia	16
2.2.6. Bolivia	16
2.2.7. Siberia y Este de Rusia	16
3. EL GERMANIO EN OTROS PAÍSES: TIPO DE MINERALIZACIÓN Y DEPÓSITO, TIPO DE ROCA, CONTENIDO DE IN	18
3.1. Australia	18
3.2. Khusib, Namibia	19
3.3. Tsumeb, Namibia	20
3.4. México	20
3.5. Francia.....	20
3.6. Tennessee, USA.....	20
4. CARACTERÍSTICAS Y APLICACIONES	21
4.1. Indio	21
4.2. Germanio	22
4.3. Reciclado de In y Ge.....	23
5. OBJETIVOS	24
6. METODOLOGÍA	25
6.1. Preparación de las muestras.....	25
6.2. Estudio petrográfico de las muestras	26
6.2.1. Microscopía electrónica.....	26
7. DESCRIPCIÓN DE LOS DIFERENTES TIPOS DE DEPÓSITO QUE CONIENEN ESFALERITA	27
7.1. Skarn	27
7.2. SEDEX (exhalativo sedimentario).....	27
7.3. MVT (Tipo Mississippi Valley)	28
7.4. Volcanogénicos	28
8. LOCALIZACIÓN Y DESCRIPCIÓN DE LOS DEPÓSITOS.....	30

8.1.	Pontons	31
8.2.	Bellmunt del Priorat, El Molar y Porrera	32
8.3.	Port-Bou	32
8.4.	Osor y Sant Julià de Llor	32
8.5.	Bossòst, Arres de Las y Mina Victòria	32
8.6.	Vilaller	33
9.	RESULTADOS	34
9.1.	Mineralogía	34
9.2.	Química mineral.....	34
10.	DISCUSIÓN	50
10.1.	Comparativa In y Ge con el resto de depósitos	51
11.	CONCLUSIONES	53
12.	BIBLIOGRAFÍA.....	54

1. INTRODUCCIÓN

El gran desarrollo tecnológico de las últimas décadas y el elevado ritmo de crecimiento de la población mundial han hecho que algunos materiales adquieran una gran importancia y su consumo sea imprescindible para un nivel de vida como el actual, donde las modernas tecnologías toman un papel esencial en nuestras vidas. La creciente demanda de las nuevas tecnologías, como las aplicaciones electrónicas, energía solar y aleaciones en aplicaciones de alta temperatura han hecho que elementos como el In y Ge hayan aumentado considerablemente su demanda (Cook et al., 2011).

La producción de estos metales está limitada a un número reducido de países por lo que existe un cierto riesgo para su abastecimiento en el caso de los países no productores. Esto ha hecho que estos metales sean considerados como críticos (European Commission, 2014). Es por ello que resulta de gran interés para los países conocer los recursos con que cuentan en estos metales. Por ello hay una creciente investigación de su distribución geoquímica, su mineralogía en los yacimientos de mineral que los contiene y su comportamiento durante el procesamiento de minerales.

La geología que acompaña a los dos metales es poco conocida, si se sabe que está asociada con el Zn, Cu y Sn. Los principales tipos de depósitos de los cuales se recuperan In y Ge son los de sulfuros masivos de origen volcánico (VMS) y los de sulfuros masivos encajados en sedimentos (SEDEX) (Paradis, 2015).

Tanto el In como el Ge se recuperan principalmente como subproducto del procesamiento del Zn y la mayoría de los recursos conocidos están relacionados con depósitos ricos en Zn, en nuestro caso de la esfalerita (Alfantazi y Moskalyk, 2003).

Las esfaleritas presentan muchas posibilidades para albergar estos dos metales dentro de sus red cristalina, en sustitución del Zinc. Estos metales, aunque se hallan en baja concentración, tienen interés económico. Es por ello que se estudia su contenido en dicho mineral.

2. EL INDIO EN OTROS PAÍSES: TIPO DE MINERALIZACIÓN Y DEPÓSITO, TIPO DE ROCA, CONTENIDO DE IN

Los depósitos que contienen In en cantidades significativas son poco frecuentes, aunque se han reconocido altos contenidos de éste en depósitos tipo: SEDEX, skarn, greisen, vetas polimetálicas relacionadas con granitos, VMS y sistemas epitermales (Paradis, 2015). Los depósitos más importantes son los de Sn-W asociados a granitos del tipo greisen (Mount Pleasant, Canadá), VMS de Ag-Pb-Cd-Se-In como Kidd Creek o Neves Corvo, vetas epitermales polimetálicas (Pb-Zn) ricas en Sn como Dulong y Dachang (China), Toyoha (Japón), Bolívar, Colquiri, Huari Huari (Bolivia), Freiberg (Alemania).

La geoquímica del Indio muestra fuertes correlaciones positivas con Sn, Cu y Zn en sistemas hidrotermales (Jianping Liu, 2016).

Existen unos posibles factores que controlan la incorporación del In en la esfalerita, entre los que destacan principalmente:

1. Estado de oxidación del In.
2. Radio iónico del In.
3. Disponibilidad de elementos a la hora de hacer este intercambio en la red.
4. Máxima cantidad de In que se puede incorporar en la esfalerita.

La temperatura y condiciones redox en el momento de la cristalización y la fuente de metal, parece no influir en ello (Luke et al., 2016).

2.1. Indio en Europa

En Europa existen diversos depósitos que presentan interés por su contenido en In y Ge. Entre ellos, destacan algunos presentes en importantes, se encuentran en Austria, España, Francia, Reino Unido, Irlanda, Alemania, Suiza, Suecia, entre otros (Figura 1).

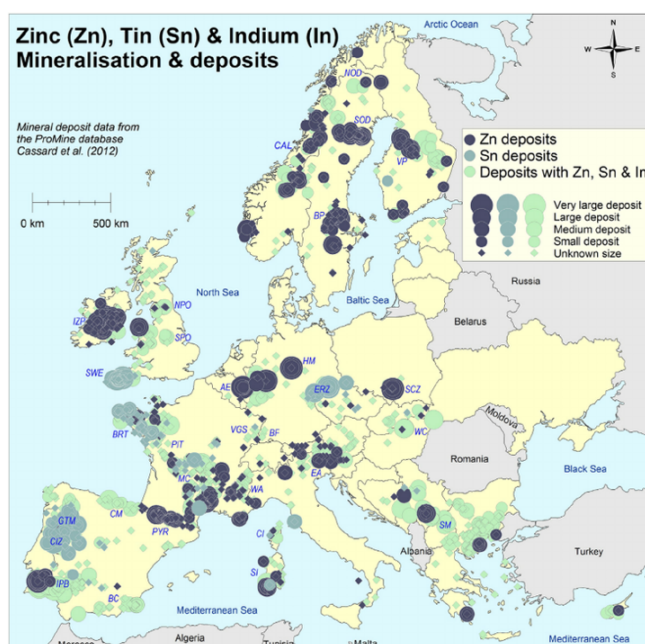


Figura 1. Mineralización y depósitos de Zn, Sn e In en Europa (Cassard et al., 2012).

A continuación hay un breve resumen de los depósitos de Europa que contienen In, indicando el contenido y el tipo de depósito.

2.1.1. El Cierco, Alta Ribagorça

La mina del Cierco está situada en los Pirineos centrales. Se trata de una mineralización filoniana del Devónico compuesta, principalmente, de Pb-Zn. Los minerales de estos filones son en su mayoría galena y esfalerita (Liesa, 1984).

La esfalerita contiene inclusiones fluidas, lo que nos ayuda a entender que los fluidos hidrotermales que circularon estaban a una temperatura de entre 140 y 190 °C (Liesa, 1984). En la esfalerita, el In, muestra una media de concentraciones por debajo del límite de detección, con lo que se puede deducir que las esfaleritas del Cierco no contienen cantidades significativas de este elemento (Liesa, 1984).

El Ge, en cambio, es relativamente abundante en las esfaleritas de este depósito (Liesa, 1984).

2.1.2. Freiberg, Alemania

Se trata de un complejo metamórfico con dos tipos principales de mineralización de veta polimetálica tardi-Varisca: compuesta por cuarzo, As(-Au)-Zn-Cu(-In-Cd) y una asociación de sulfuro polimetálico Ag-Sb carbonatado o de cuarzo, relacionados con granito como vetas, stockwork o greisen (Seifert y Sandman, 2006).

Las altas concentraciones de In en el distrito de la veta de Freiberg y otros depósitos metálicos y de estaño-polimetálicos, sugieren que éste está entre las mayores provincias de mineral enriquecido, conocidas en todo el mundo.

Los análisis hechos, dan como resultado una concentración media de In de 176 ppm (0,15% en peso).

Según el estudio de microanálisis, se distinguen dos tipos de concentración de In. El primer tipo se encontró en esfaleritas de la secuencia Zn-Sn-Cu que muestra contenido de hasta 0,38% en peso. Estas esfaleritas son ricas en Fe (con una media de 12,9% en peso. Esto quiere decir que existe una correlación negativa entre (Zn+Fe) con In, lo que refleja una sustitución estructural de In en la esfalerita.

El segundo tipo de enriquecimiento fue identificado como Zn-Cu-Sn-In-S, en una veta rica en Cu. Éstos muestran niveles de In de 2,9% en peso (Seifert y Sandman, 2006).

2.1.3. Finlandia

En esta zona se encuentra el batólito de Wiborg, en el sureste de Finlandia. En este batólito se encuentran tres tipos diferentes de depósitos: uno masivo de magnetita-esfalerita, uno de vetas estilo greisen y uno de cuarzo polimetálico donde domina el Cu y vetas polimetálicas. Las vetas de cuarzo son pobres en Zn, con una relación In/Zn altas. La roquesita es un gran portador de indio, junto con esfalerita, calcopirita y arsenopirita.

La esfalerita es el portador dominante en las vetas de carácter masivo, con unas concentraciones de entre 500-1500 ppm, sin formar roquesita (Cook et al. 2011).

Geológicamente, esta zona se compone por restos magmáticos y sedimentarios de ofiolitas, arcos de islas y márgenes continentales activos, afectados durante la orogenia que surgió en el lugar.

El batólito es granito tipo rapakivi (Valkama et al., 2016). Estos son granitos geoquímicamente dentro de la placa (WPG), de características granito tipo A. Esto implica que varias fases intrusivas diferentes cruzan las más antiguas. La diferencia entre estas fases se encuentra en las proporciones y especies de minerales máficos. En él dominan los minerales polimetálicos como Zn, In, Ag, Sn, Cu y Fe.

Geoquímicamente, las vetas se caracterizan por altos contenidos de In, Ag, An y Cd, también de Pb, Sn y Bi. Existe una correlación positiva entre Zn y Cd. A pesar del alto contenido en In, la relación In/Zn es muy baja. Las vetas que contienen altos contenidos de In, Cu, As, Mn y Bi, así como anormalmente altos de Sn y W, tienen una relación In/Zn muy alto. Esta diferencia viene causada por el S. Cuando hay una menor cantidad de S, lleva a una mayor proporción de sulfatos de Cu ricos en Fe. Contienen calcopirita con arsenopirita y pequeñas cantidades de esfalerita. La esfalerita contiene exsoluciones de roquesita. Según los análisis, en las esfaleritas pobres en Fe y con exsoluciones de roquesita, hay un contenido en In de 0,5% en peso.

Los valores más altos (6,90% en peso) se encuentran en esfaleritas que contiene inclusiones abundantes de calcopirita, depositadas a temperaturas de 200-400°C.

El In se incorpora dentro de la esfalerita de acuerdo con una sustitución acoplada ($\text{Cu}+\text{In}^{3+} \leftrightarrow (\text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+})$).

Este tipo de granitos, de tipo anorogénico, tienen alto potencial para generar altos contenidos de In y Sn en sistemas de sulfuro hidrotérmico.

En las vetas con alto contenido en Cu y bajo en Zn, se caracterizan por una alta relación In/Zn, con la roquesita como principal portador. Si hay suficiente esfalerita, el In se dividirá en el sulfuro de Zn y no se formará roquesita.

En este batólito existe la exsolución que forma esfalerita y roquesita, restringida por el % en peso de In (y Cu) dentro de la esfalerita (Cook et al., 2011).

2.1.4. Neves Corvo, Portugal

Neves Corvo es un depósito de tipo volcanogénico que se encuentra en la Franja Pirítica Ibérica (FPI) y contienen diferentes minerales polimetálicos. Actualmente se está explotando principalmente el cobre, siendo la calcopirita el mineral principal, también el estaño, con la casiterita como mineral principal para su extracción. Secundariamente a la extracción de Cu y Sn, se recupera también plata e indio (Benzaazoua et al., 2003). Se localiza en cuarcitas y pizarras del Devónico Superior, entre rocas volcánicas y sedimentarias.

Los sulfuros masivos suelen estar por encima de las rocas volcánicas félsicas. En este depósito, el In se encuentra principalmente en la calcopirita, llegando a 50 ppm (Carvalho et al., 2014).

2.1.5. SW Inglaterra

En esta región, el indio se encuentra en un granito pérmico relacionado con skarn y vetas epitermales. Los minerales que contienen el indio son la esfalerita, con un contenido de hasta 1,42% en peso, la calcopirita tiene hasta 2200 ppm y minerales del grupo de la estannita, con hasta 6800 ppm (Jens et al., 2016).

En la región SW de Inglaterra hay una variedad de metales, aunque la producción ha sido dominada por Sn y Cu que se encuentran en vetas hidrotermales y magmáticas. La esfalerita es portadora de In en los depósitos de skarn, greisen y sulfuro polimetálico. La calcopirita portadora se encuentra en las vetas de cuarzo.

El indio de esta zona ha sido introducido o concentrado, en la corteza superior del SW de Inglaterra durante el magmatismo granítico asociado con la extensión post-varisca del Pérmico y se concentró en fluidos magmáticos-hidrotermales relacionados con el granito y precipitó durante el flujo, todo controlado por la fractura en la que cristalizó.

2.2. Indio mundial

Los depósitos mundiales de In son muy variados con lo que respecta al tipo de depósito. Como se puede ver en la Fig. 2, se pueden encontrar depósitos de tipo volcanogénico, vetas polimetálicas de Sn, stockwork de Sn-W y skarn.

Los depósitos de tipo VMS son los más representativos de todos ellos, ej. los de Neves Corvo y los depósitos de Rusia (Figura 2).

Los depósitos de veta de Sn polimetálicos son los de Freiberg, los de Japón como Toyoha y China de Dachang, Dulong, el de Tosham de la India, entre otros, así como los de Bolivia y alguno de la Patagonia Argentina, como el Pingüino. Finalmente, el tercer tipo de depósito representativo es el de veta de Sn-W en forma de stockwork como el de Canadá o Finlandia. A continuación se hace una breve descripción de varios de estos depósitos.

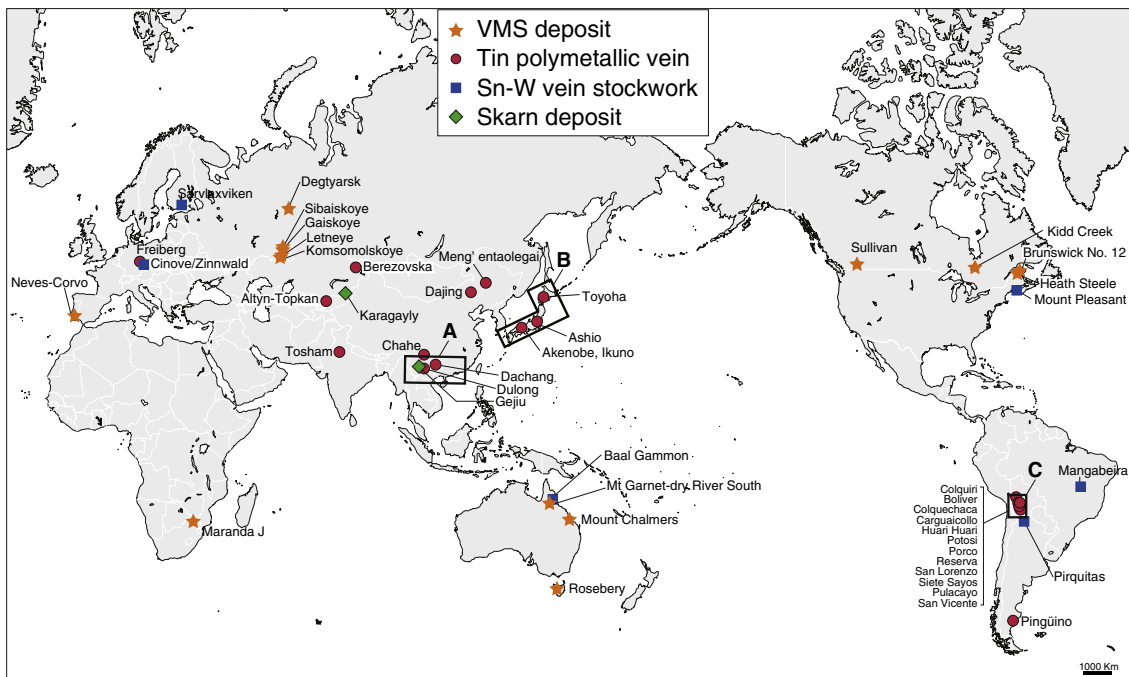


Figura 2. Distribución de los depósitos mundiales que contienen indio. (Modificado de Schwarz-Schampera y Herzig, 2002).

2.2.1. Mount Pleasant, Canadá

El depósito de Mount Pleasant está asociado con intrusiones graníticas cerca del margen suroeste de la caldera del devónico tardío de Mount Pleasant, en los Apalaches de la zona este de Canadá (Sinclair et al. 2006). Se trata de un depósito de pórfido de Sn-W, donde se recuperan hasta un 6,90% en peso de In. Estos depósitos son vetas ricas en sulfuros, brechas y zonas de transición entre rocas graníticas y sedimentarias, asociadas al volcanismo.

Los minerales más abundantes son esfalerita, calcopirita, arsenopirita y casiterita. El indio está correlacionado con un alto contenido de zinc y cobre, reflejado principalmente en concentraciones de esfalerita. Aquí el indio se encuentra principalmente en la esfalerita con abundantes inclusiones de calcopirita. Aparece sustituyendo al Zn y Fe de la forma $\text{CuIn} \leftrightarrow 2(\text{Zn}, \text{Fe})$. La esfalerita de estos depósitos es muy oscura a visu, aunque con luz se ve color amarillado-amarillento, que se producen localmente. Éstas tienen inclusiones de otros minerales como calcopirita, estannita, galena (Sinclair et al. 2006). El contenido en indio en la esfalerita se correlaciona con el contenido en Cu. Aparece también un mineral, todavía sin nombrar que forma solución sólida Zn-In con esfalerita.

Se sabe que las esfaleritas ricas en indio se depositaron a temperaturas que variaban de 200-400 °C, gracias a fluidos hidrotermales, con alta concentración en metales, y derivados de un magma silíceo, representado por un gran cuerpo granítico que subyace el Mount Pleasant.

La deposición de los metales se produjo en respuesta a la refrigeración y dilución de los fluidos de mineral magmático calientes, como resultado de la mezcla con los fluidos meteóricos (Sinclair et al. 2006).

Muchos rasgos de este depósito se relacionan con los característicos de los depósitos de estaño polimetálicos bolivianos y japoneses, incluyendo:

1. Presencia de minerales poco sulfurados como casiterita, wolframita, arsenopirita), así como el conjunto de In-Sn (esfalerita, estannita).
2. Asociación con clorita en los minerales ricos en Fe y minerales de alteración como topacio, fluorita, sericita.
3. Alteración a caolín de la última etapa del carbonato férrico.
4. Presencia de metales inusuales significativos como In, Sn, W, Bi.
5. Temperatura máxima de formación 350°C.
6. Al igual que los polimetálicos de Bolivia y Japón, ocurren en vetas y brechas en ambientes volcánicos de poca profundidad y están relacionados con plutones graníticos subyacentes.

En resumen, en Mount Pleasant tenemos la esfalerita como portadora de indio, seguido de calcopirita. Se sabe que el contenido de In aumenta cuando el contenido de Cu es mayor en la esfalerita, es decir, cuantas más inclusiones de calcopirita haya en la esfalerita (Sinclair et al. 2006).

2.2.2. Depósitos de Tosham (India) y Goka (Japón)

El depósito de Tosham, en la India, de edad neoproterozoica presenta contenidos altos en Sn-Cu. Es de mineralización diseminada y cruzada alojada en rocas metasedimentarias greisinizadas.

El depósito de Goka, Japón, es de edad cretácica superior, formado por una veta polimetálica de Sn en un cuerpo granítico.

Los minerales en los que aparece In, en ambos depósitos, son esfalerita, estannita, calcopirita y fases no identificadas. En Goka se observa en calcopirita, hasta 0,48% In en peso y en Tosham 1220 ppm; la esfalerita contiene un 1,89% de In en peso. La química de ambos sugiere que los minerales que contienen In pertenecen a un sistema Zn-Cu-Fe-(Ag)-Sn-In-S (Murao y Furuno, 2008).

Existen fuertes similitudes en la naturaleza de la mineralización de ambos depósitos, al igual que la mineralogía y la química de los minerales, a pesar de que se producen en dos regiones distantes de Asia y el de Tosham es de edad Neoproterozoica y el de Goka del Cretácico Superior.

La mineralogía en Tosham es más diversa y con muchos minerales que hay en él pero no en Goka.

La química mineral de ambos indica que los minerales pertenecen a un mineral multicomponente Zn-Cu-Fe-Sn-In-S. Los minerales involucrados son del grupo de la estannita (misma composición pero diferente estructura cristalina). El indio está en todas sus fases. En Goka, la solución sólida entre la fase Zn-In y la esfalerita está completa.

Todas las fases del estudio de Tosham están dentro del triángulo calcopirita-esfalerita-roquesita, es equivalente al grupo de minerales de Goka. No hay muchos datos sobre el ambiente químico de la deposición mineral para Tosham y para Goka es escasa. Sin embargo, la similitud de los minerales de estos depósitos con el de Toyoha sugiere que la temperatura de formación fue de 350°C o incluso cerca de 400°C.

La mineralización de indio se desarrolla a menudo alrededor del contacto entre la roca volcánica y la plutónica, en una zona de transición portadora de Sn. En Toyoha, la mineralización polimetálica se encuentra en una zona de transición entre una zona de magmatismo y una zona térmica, donde se observa la presencia de casiterita (Murao y Furuno, 2008).

2.2.3. Sistemas Epitermales de la Patagonia

Se ha registrado Indio en los depósitos epitermales de Patagonia, en Pingüino, La Luz, Toruel, San Roque y minas Gonzalito y Ángela. Estos depósitos son representados en el mapa de la Fig. 3, donde aparte de mostrar los depósitos de tipo polimetálico de sud américa, muestra también los de Asia y Europa (Jovic et al., 2015).

A nivel mundial, los sistemas epitermales polimetálicos, representan uno de los grupos de depósitos que registran mayor concentración de indio. Dentro de este tipo de depósitos, la presencia de indio está asociada a los depósitos de baja sulfuración ricos en metales base o los de sulfuración intermedia (Toyoha, McLaughlin) y epitermales polimetálicos (Freiberg). Se encuentran agrupados formando clusters o fajas asociadas a cuerpos intrusivos de composición intermedia a ácida y rocas sedimentarias (como sucede en Japón, China, Alemania, Bolivia) (Jovic et al., 2015).



Figura 3 Mapa de la distribución mundial de depósitos epitermales polimetálicos con presencia de indio (Jovic et al., 2015).

La Patagonia Argentina se caracteriza por la presencia de vulcanismo jurásico predominantemente ácido, desarrollado temporal y arealmente. Asociado a este vulcanismo se vinculan mineralizaciones epitermales de Au-Ag (Jovic et al., 2015).

En 2005 se descubrió la presencia de In en Pingüino, no tanto como elemento traza en minerales definidos, sino como importantes anomalías detectadas. Posteriormente, se descubrió Indio en La Luz, San Roque y Toruel, también en la mina Gonzalito (Jovic et al., 2015).

Pingüino: vetas masivas de sulfuros con mineralogía asociada a Cu, Au, As, Sn(In), W, Bi y Zn(In), Pb, Ag, Cd, Sb. Se encuentra vinculada a cuerpos intrusivos dioríticos de edad Jurásico Inferior. El In se encuentra asociado al Sn en varios minerales, dando concentraciones de In hasta 159 ppm, asociado al Zn en minerales como esfalerita, tiene unos valores de hasta 1184 ppm. La esfalerita rica en Fe es la mayor portadora de In, con un contenido de hasta 2,56% de In en peso (López et al., 2015).

Los datos indican que los fluidos hidrotermales se depositaron a una temperatura de entre 308-327°C para la primera mineralización y de entre 255-312°C para la segunda y salinidades bajas para ambas.

San Roque: la mineralización forma vetas y stockwork de cuarzo y sulfuros, alojadas en rocas de facies volcanoclásticas de composición riolítica del Jurásico y esquistos del Paleozoico. Los minerales principales son esfalerita, calcopirita y galena. El contenido en In alcanza hasta las 1500 ppm, contenido en la esfalerita (Dill et al., 2013). La formación de la mineralización fue a partir de fluidos con temperaturas entre 215 y 248°C.

Toruel: vetas y brechas, encajadas en rocas volcánicas y volcanoclásticas riolíticas triásicas. Es un sistema epitermal de vetas polimetálicas de Ag-Cu-Pb-Zn. Las brechas con matriz rica en sulfuros y alto contenido en Ag y Au, esfalerita, pirita, calcopirita. Contienen hasta 309 ppm de In (Jovic et al., 2015).

Mina Gonzalito: depósito epitermal con una mineralización de vetas concordantes en esquistos de gneises cataclásticos y anfibolitas de edad paleozoica. Los minerales son galena, esfalerita, pirita, calcopirita, entre otras. Su contenido en In varía entre 45,8 y 74,4 ppm. Se formó a partir de fluidos que precipitaron a una temperatura de unos 237 y 307°C (Jovic et al., 2015).

La Luz: conjunto de vetas de cuarzo de un sistema epitermal de sulfuración intermedia. Minerales de galena, esfalerita, calcopirita, pirita, entre otros. Valores máximos de In entre 74-536 ppm (Jovic et al., 2015).

Mina Ángela: vetas y stockworks de cuarzo, calcita, y gran porcentaje de sulfuros, en una mineralización epitermal de sulfuración intermedia. Constituida por una primera etapa de sulfuros de Pb, Zn, Cu seguida por un segundo pulso rico en metales nobles (Au, Ag, telurio, electrum...). Los fluidos formadores se encontraban a una temperatura de entre 260 y 298°C. Las esfaleritas analizadas contenían un valor medio de 183 ppm de In (Jovic et al., 2015).

Los depósitos ricos en In de la Patagonia están relacionados con la mineralización de Zn, donde el principal mineral portador de In es la esfalerita rica en Fe, también se asocia con minerales de Sn, que dan valores más bajos (Jovic et al., 2015). Los estudios de inclusiones fluidas indican que la mineralización de Zn(In) fue depositadas a partir de fluidos con temperaturas de entre 215 y 312 °C y bajas salinidades, mientras que la de Sn, son temperaturas superiores a 300 °C y salinidades mas altas (Jovic et al., 2015).

La zona supergénica son zonas de oxidación bien definidas o gossans, con valores donde pueden llegar hasta 15000 ppm In (Jovic et al., 2015).

El In muestra comportamiento similar a Sn y Pb, que implica que es un metal inmóvil durante la meteorización de minerales polimetálicos (Jovic et al., 2015).

2.2.4. China

China contiene extensas reservas de In y es un productor de indio primario, con grandes depósitos en las provincias de Guangxi, Yunnan, Guangdong e Mongolia interior (Zhang et al., 2007). Son de gran tamaño y representan más del 80% de las reservas de indio de China. Estas cuatro regiones coinciden con márgenes continentales.

Los depósitos de indio conocidos incluyen el depósito polimetálico Sn de Dachang, el depósito Dulong de Sn-Zn y el Gejiu Cu-Sn y el depósito polimetálico Sn de Dajing y el Meng'entaolegai de Ag-Pb-Zn (Jianping Liu, 2016). El Indio se encuentra enriquecido en gran medida en los depósitos de sulfuro de casiterita y algunos de Pb-Zn ricos en Sn (Lin et al., 2015).

Los depósitos de casiterita ricos, incluye el depósito de Changpo-Tongkeng de Sn-Pb-Zn, con reservas de indio de más de 4000 toneladas y los de Dafulou y Baotan alrededor de Dachang. El depósito de Dulong, Yunnan, tiene sobre 3500 toneladas de indio (Lin et al., 2015).

Otro tipo de depósitos son los polimetálicos de Pb-Zn que contienen Sn, en forma de galena y estannita. Ejemplo de ello es el depósito de Taolegai en Meng. Es un depósito de Cu-Pb-Zn-Ag en un batólito de granito. Tiene una reserva de In de 400 toneladas.

Depósitos similares son los de Laochang y Qiaojia, en Yunnan; en Xianghualing y Qibaochan en Hunan; en Xiteixhan en Qinghai (Zhang et al., 2007). En Dachang, la esfalerita es la principal portadora de indio, así como en Jinwozi, Taolegai.

Dependiendo del depósito, el indio se concentra preferentemente en la esfalerita, mientras que en otros su concentración es mínima. Esto es así porque en los depósitos que contienen casiterita, puede enriquecerse en indio cuando la esfalerita está presente en grandes cantidades, por ejemplo en Changpo-Tongkeng, Dafulou, Baotan, Dulong, Gejiu, Taolegai y Jinwozi. Por el contrario, aunque un depósito contenga casiterita, si el contenido en esfalerita es bajo, difícilmente hay indio, como en Taolegai (Qian et al., 1998).

En China, los depósitos de sulfuro de estaño son el principal tipo de depósitos de indio, aunque el 80% de indio se concentra en la esfalerita. Los dos requisitos previos para la formación de depósitos de indio son: en primer lugar, la existencia de depósitos de sulfuro de casiterita o Pb-Zn ricos en Sn, y en segundo lugar, la presencia de esfalerita en grandes cantidades (Zhang et al., 2007).

En la mineralización de Cu del skarn del depósito de Saishitang-Rilonggou, en Qinghai, al noroeste de China, se encuentran como metales principales Cu y Sn, así como Zn, Pb, Au y Ag (Zhang et al., 2007).

El depósito de Rilonggou contiene un promedio de 36 ppm de In (máximo 120 ppm), el de Saishitang un promedio de 12,7 ppm (máximo 39 ppm). En estos depósitos, el contenido de In varía desde pocos ppm hasta 131 ppm, alojado principalmente en esfalerita (Liu et al., 2016).

A partir del coeficiente de correlación de In-Zn en estos depósitos, y viendo que es mayor que el de In-Sn e In-Cu, indica que el In se produce en la esfalerita a través de la sustitución acoplada (Liu et al., 2016). El In se correlaciona mal con Cu, mejor con Sn, lo que indica que el indio ocurre dentro del sulfuro de estaño (Liu et al., 2016).

2.2.5. Mongolia

Este depósito polimetálico de Ag-Pb-Zn situado en la parte oriental de Mongolia Interior. Los principales minerales son galena, esfalerita y pirita. El Indio que hay en las esfalerita va de 85 a 2660 ppm (Zhang et al., 2006). Las esfaleritas del depósito varían en color, desde negra, negro pardo y marrón. El color depende del contenido del hierro.

El contenido de In también está relacionado con el contenido de Fe. En la de color oscuro, tiene un contenido alto (736-2660 ppm), la negra parda tiene un contenido de In promedio (315-1320 ppm) y la marrón es la que menos In contiene (85-408 ppm).

La correlación In/Zn es negativa, en cambio In/Fe es positiva. El hierro es un elemento menor en la esfalerita y sustituye al Zn, por lo tanto algún In sustituye a Fe. Esta correlación del In con el Zn indica que existe principalmente en la esfalerita, probablemente reemplazando al Fe (Zhang et al., 2006). El estudio de las inclusiones fluidas indican que la temperatura de homogeneización va de 200-420 °C (Zhang et al., 2006).

2.2.6. Bolivia

En Bolivia se encuentran algunos depósitos con elevados contenidos en In. Se trata de depósitos polimetálicos y metálicos de estaño, de edad Miocena. El contenido más alto de In que hay es de 5.740 ppm y la relación In/Zn es de 22,2 para el depósito de Potosí, de 2.730 ppm y 7,4 para el de Bolívar, 2.510 ppm y 17,5 para el depósito Siete Suyos-Animas y 1,290 ppm y 3,3 para el Depósito Vicente (Ishihara et al., 2011).

El indio se produce en la esfalerita de color oscuro, siendo en el depósito de Potosí donde se encontraron las concentraciones más altas, de hasta 1,27% en peso (Ishihara et al., 2011). El depósito de Tuntoco se considera bajo en contenido de Indio. El Huari muestra valores relativamente altos, In/Zn de 11,3.

El indio en los depósitos bolivianos se encuentra en los concentrados de Zn, ya que está principalmente en la esfalerita (Ishihara et al., 2011). La cantidad total de indio concentrada en el cinturón de estaño y depósitos polimetálicos de Bolivia, parece ser mayor que la de los depósitos del sur de China y las islas japonesas (Ishihara et al., 2011).

2.2.7. Siberia y Este de Rusia

Se trata de depósitos de sulfuro masivo de metales comunes y de sulfuro de estaño en Siberia y una parte de Rusia. Los principales portadores de indio son la esfalerita y la calcopirita. Además, los minerales de sulfuro masivo de metal base tienen altos contenidos de Cd, Ag y Te y los minerales de sulfuro de estaño contienen elevados de Ge, Ga y Nb (Gaskov et al., 2017).

Los depósitos de sulfuro masivo de Gai, Uzelga y Safyanovka, el indio oscila entre 10 y 24 ppm. Estos depósitos están relacionados con la asociación volcánica de basalto. Predominan los cuerpos estratificados laminares y lenticulares alojadas en rocas sedimentarias volcánicas. Estos depósitos se dividen en varios tipos: sulfuro masivo de cobre, sulfuro masivo de metal base y metal base barita. Los principales minerales son pirita, esfalerita, galena y calcopirita. Son depósitos de tipo hidrotermal volcanogénico, formados a temperatura baja (200-350°C) (Gaskov et al., 2017).

Presencia de Indio y Germanio en Esfalerita de depósitos minerales de Cataluña

El contenido más alto de In se encuentra en la barita. Los contenidos mas bajos se encuentran en los depósitos de sulfuro masivo (Pb-Zn-Fe). En esfalerita se encuentra entre 17-36 ppm de In (Gaskov et al., 2017).

En otros depósitos de estaño de esta zona la concentración de indio en esfalerita llega hasta 4700 ppm (Gaskov et al., 2017)

3. EL GERMANIO EN OTROS PAÍSES: TIPO DE MINERALIZACIÓN Y DEPÓSITO, TIPO DE ROCA, CONTENIDO DE IN

Estudios recientes en la esfalerita demostraron que los contenidos altos de Ge se producen en depósitos hidrotermales de baja temperatura como los MVT, mientras los que contienen poco Ge son depósitos relacionados con magmatismo de alta temperatura como skarns, epitermal, depósitos masivos (Belissont, 2014). Los estudios de la distribución y sustitución de Ge en la esfalerita rica en Ge, muestra que el Ge se enriquece en las mismas bandas que el Fe (Cook et al., 2015).

La sustitución que se propone actualmente para el caso de la esfalerita es:



Donde el Ge sustituye al Zn (Bonnet et al., 2017).

En la Figura 5 se muestra una distribución de los depósitos más importantes de Ge del mundo. En este se ven varios de los que se describen a continuación como en Australia o Namibia.

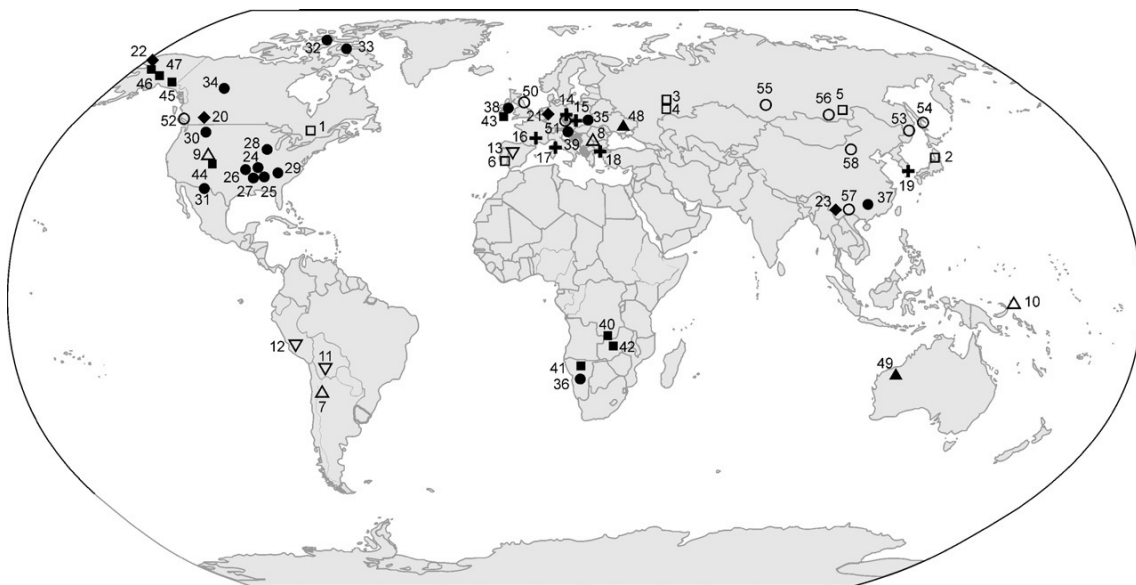


Figura 5. Distribución mundial de los diferentes tipos de depósitos que contienen Germanio (USGS).

3.1. Australia

En Australia las mayores concentraciones de germanio se encuentran los depósitos de Zn-Pb-Ag. Estos depósitos contienen unas concentraciones de Ge de entre 10 ppm y hasta 105 ppm.

Por otro lado, los depósitos tipo MVT y de carbonato siliciclástico tienden a tener concentraciones de Ge significativamente mayores que las muestras de depósitos

formados a partir de una temperatura más alta (>200°C) tipo skarn. Se puede relacionar con la geoquímica del Ge, que muestra que es más fácil de transportar y/o depositar a partir de fluidos de baja temperatura y/o oxidados.

La consecuencia más importante de esta relación es que los yacimientos geológicos de Australia de Ge están dominados por los depósitos gigantes de Zn-Pb-Ag del cinturón de zinc del norte de Australia, que aporta más del 95% de las reservas de Ge no carboníferas de Australia (Yellishetty et al., 2017).

3.2. Khusib, Namibia

El depósito de Khusib Springs en Otavi Mountain Land (OML), Namibia, es un depósito pequeño de carbonato de alta calidad, alojado en un depósito tipo "Tsumeb" de Cu-Zn-Pb-Ag-(As-Sb-Ge) que contiene Cu, Pb, Ag.

Se compone de un cuerpo mineral en forma de lente. En su parte superior, hay un alto contenido en Zn y Ag, pero bajo en Ge. En cambio, en su parte central, hay alto contenido en Ge y Pb (Melcher et al., 2006).

El mineral masivo que compone este complejo está dominado por tennantita rica en Zn, enargita, galena y pirita. La esfalerita es pobre en Fe, abundante en la parte más alta del cuerpo mineral (Melcher et al., 2006).

La mayoría de Ge está alojado en colusita formando pequeños granos a lo largo de capas minerales y vetas. A excepción de la enargita (500 ppm), los principales sulfuros solo contienen trazas de Ge (<100ppm) (Melcher et al., 2006). Este depósito es similar al de Tsumeb, formándose por un metamorfismo con aguas muy salinas y a una temperatura de más de 380°C (Melcher et al., 2006). Aquí existe una mineralización polifásica con tres etapas: la temprana de esfalerita-pirita (-calcopirita-bornita) se reemplaza por tennantita, enargita, galena y colusita con Ge. La tardía precipita un mineral de Cu y rico en Ag, digenita, tetraedrita. Los depósitos de Cu-Zn-Pb-Ag pequeños, pero de alto grado, ricos en Ge (Melcher et al., 2006).

En este depósito, la esfalerita está en la parte superior y pared del cuerpo mineral. En la pared se encuentra esfalerita con calcopirita diseminada. Se aprecian tres tipos de esfalerita, una enriquecida en Fe, otra enriquecida en Cu y pobre en Fe y con un contenido de <30 ppm de Ge, y la última de ellas rica en Cu y Ag, con contenido de Ge <30 ppm. Se encuentran a lo largo de las fracturas (Melcher et al., 2006).

En resumen, el enriquecimiento de Ge en los yacimientos de Khusib, y probablemente en los de Tsumeb, es resultado de una serie de factores (Melcher et al., 2006):

- 1) Alta temperatura del fluido
- 2) Alta salinidad
- 3) Altas concentraciones de S, As, Mg, F en el líquido.
- 4) Presencia de sedimentos ricos en material orgánico degradado
- 5) Presencia de estructuras como fracturas, fallas, zona de corte, por donde pueden circular los fluidos.
- 6) Presencia de trampas, como brechas o cuerpos kársticos.

3.3. Tsumeb, Namibia

El depósito de Tsumeb es el más grande del mundo. Se halla encajado en dolomías neo proterozoicas. Pb-Cu-Zn. En él se extrae una media de 50 ppm de Ge (Melcher et al., 2006).

En Otavi Mountain Land (OML) existen unas 600 mineralizaciones de Cu-Pb-Zn-V. Entre ellos el de Khusib Springs. El Khusib Springs se cree que es el que tiene mayor concentración de Cu y concentración de elementos traza mayores. Las Montañas Otavi están compuestas por el Supergrupo Neo proterozoico Damara. Se subdivide por los Nosib (sedimentos clásticos y volcánicos), Otavi (carbonatos) y Mulden (sedimentos clásticos tipo molasse –arenisca, pizarra, conglomerados-). El grupo Otavi alberga la mayoría de los OML, subdividido en Abenad y Tsumeb. El primero es el que alberga la mineralización de Zn-Pb con enriquecimiento supergénico de vanadio. El Tsumeb contiene depósitos tipo Tsumeb ricos en Cu (Melcher et al., 2006).

3.4. México

En Chihuahua, México se encuentran depósitos de Zn-Ge, tipo MVT formados sobre carbonatos del Cretácico medio. Contienen dos tipos de esfalerita, aparte de mineral oxidado de Zn. Una de ellas es rica en Fe (9,9% en peso y con un contenido de Ge de 800 ppm) y otra algo menos rica en Fe (5,5% en peso y contenido de Ge de 470 ppm) (Saini-Eidukat et al., 2009).

La esfalerita rica en Fe de estos depósitos es similar a una que se encuentra en Fankou, China (la rica contiene 6,2% en peso de Fe y 110 ppm de Ge y la pobre 3,8% en Fe y 80 ppm de Ge), ya que la tendencia es la misma, la esfalerita rica en Fe contiene más Ge que la pobre en Fe (Saini-Eidukat et al., 2009). Esta esfalerita es inusualmente rica en Fe y Ge, comparando con otros tipos de MVT (Saini-Eidukat et al., 2009).

3.5. Francia

El depósito de Noailhac-Saint-Salvy es uno de los depósitos principales de Ge en Europa occidental. Es un depósito de Zn-Ge-Ag-(Pb-Cd) tipo veta. La esfalerita zonada se enriquece de Cu, Ge, entre otros, y la bandeada se enriquece de Fe, Cd, In y Sn. Se sugieren estas sustituciones en la esfalerita para el caso de Ge (Belissont, 2014):



El contenido de Ge en la esfalerita de este depósito es de hasta 2600 ppm. Contiene dos tipos de esfalerita, la pobre en Fe (2-3% en peso) con un contenido de Ge de hasta 500ppm, y la rica en Fe (14% en peso) (Belissont, 2014).

3.6. Tennessee, USA

Los depósitos estudiados en este caso son del tipo Mississippi Valley. Las muestras contienen poca cantidad de Germanio, aun así, se sabe que el estado de oxidación más común es Ge (II) y Ge (IV), lo que sugiere la sustitución del Zn por Ge. Las esfaleritas se formaron a temperaturas de entre 100 y 150 °C. Estas esfaleritas están agotadas en Fe, en comparación con los estudios anteriores (Bonnet et al., 2017).

4. CARACTERÍSTICAS Y APLICACIONES

4.1. Indio

El indio es un metal muy blando que tiene muchos usos en aplicaciones en alta tecnología. Es un elemento calcófilo y altamente volátil por lo que tiende a asociarse con minerales de sulfuro de zinc, cuyo átomo es de un tamaño similar. Es un metal blanco-plateado, además de maleable, que se encuentra principalmente en los minerales de zinc, cobre y estaño (Alfantazi y Moskalyk, 2003).

Propiedades:

- maleabilidad a baja temperatura y la ductilidad (para aplicaciones criogénicas).
- el bajo punto de fusión (para aleaciones de soldaduras libres de plomo y mercurio, dando una mejor resistencia a la fatiga térmica).
- auto atracción (para soldadura en frío y el pegado de sustancias no tejidas recubiertas de indio).
- en forma de óxido de hierro-estaño (ITO), actuando como un conductor eléctrico transparente y reflector infrarrojo (pantallas LCD, pantallas planas, táctiles, paneles solares...).
- luz infrarroja (para el vidrio arquitectónico y fotovoltaico utilizado en edificios, automóviles, aviones).

Tiene muchos usos, pero aproximadamente el 65% del indio consumido en la industria, es como revestimiento conductor transparente en películas delgadas de óxido de indio-estaño (ITO), en pantallas de cristal líquido. También se utiliza en semiconductores, diodos emisores de luz (LED), pilas alcalinas, en aplicaciones de criogenia ultra alto-vacío.

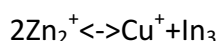
El In representa un porcentaje muy pequeño de la corteza de la tierra, tiene una concentración comparable con la plata. Oscila entre 50 y 200 ppb en la corteza y de 1 a 100 ppm en los depósitos de Zn.

Tiende a encontrarse en:

- Depósitos pórfidos de estaño y estaño-wolframio.
- Depósitos de sulfuro masivo (VMS).
- Depósitos exhalativos de sulfuro masivo alojados en sedimentos (SEDEX).
- Depósitos polimetálicos en vetas.
- Depósitos epitermales.
- Sistemas magmáticos activos.
- Depósitos tipo greisen y cúpulas graníticas.
- Depósitos tipo skarn.

Las concentraciones más conocidas de In se encuentran en vetas y cuerpos sulfuros asociados con minerales de Sn, como depósitos de sulfuros masivos y depósitos

polimetálicos de Sn. Predomina también en los depósitos de Pb-Zn, donde se encuentra la esfalerita. Se sustituye dentro de su red cristalina a través:



Esta sustitución es debida a que el In^{3+} es la especie que más se da en los fluidos hidrotermales que circulan por las fracturas.

La mayoría de indio se produce como subproducto de la industria minera de zinc. El indio se sustituye directamente en la red cristalina de la esfalerita, pudiendo alcanzar concentraciones desde 1 ppm hasta varios % en peso. Ejemplos de ello son las minas de Mount Pleasant, al igual que en Erzgebirge, Alemania, las de Toyoha, en Japón, y en Pingüino, Argentina, entre muchas otras.

El In en esfaleritas puede presentarse como inclusiones o haciendo una combinación de bandas concéntricas de esfaleritas ricas y esfaleritas pobres en indio (Alfantazi y Moskalyk, 2003).

Los importadores más relevantes entre 2012-2015 fueron Canadá, China, Francia, Bélgica. Los mayores productores y las mayores reservas se encuentran en Bélgica, Canadá, China, Francia, Japón, República de Corea, Perú y Rusia (USGS, 2017).

4.2. Germanio

El germanio es un semimetal duro y frágil que entró en uso hace medio siglo como un material semiconductor en radares y como el material del cual se hizo el primer transistor. Es un elemento altamente disperso, asociado con minerales de sulfuro de metal base, de color blanco grisáceo, con las propiedades entre un metal y un aislante (Moskalyk, 2004). Sus principales usos son:

- Componente del vidrio en fibra óptica de telecomunicaciones.
- Catalizador de polimerización para tereftalato de polietileno (PET).
- Dispositivos de visión nocturna infrarrojos (IR).
- Semiconductor y sustrato en circuitos electrónicos.
- Aleaciones y soldaduras.
- Lámparas fluorescentes.

La mayor parte del germanio se recupera como un subproducto de la fundición de zinc, aunque también se ha recuperado en algunas fundiciones de cobre y en las cenizas volantes de las centrales eléctricas industriales que usan carbón (Moskalyk, 2004).

En la corteza terrestre encontramos entre 1-1,7 ppm. Se concentra más en rocas ígneas (1-1,6 ppm), en sedimentarias con menor concentración (0,4-2,2 ppm). Es un elemento disperso, nunca existe como metal nativo, sino que produce trazas en muchos minerales como zinc, estaño, silicio, etc. (Moskalyk, 2004).

Los depósitos de mineral en los que se encuentra el germanio se caracterizan por abundantes metales básicos, especialmente zinc y cobre. Los yacimientos de mineral de germanio más importantes son los depósitos de Zn o Pb-Zn de baja temperatura, tipo

MVT (Höll et al., 2007). El ambiente geológico más favorable para los grandes depósitos de sulfuros de zinc está en secuencias sedimentarias que incluyen estratos carbonatados que han sido permeados por soluciones que han mineralizado. Es común encontrarlo en:

- depósitos de sulfuros.
- sulfuros masivos de Cu-An(-Pb)(-Ba).
- pórfidos y vetas de Cu-Mo-Au.
- pórfidos de Sn-Ag.
- vetas de Ag-PB-Zn.
- depósitos polimetálicos tipo Cu-Pb-Zn-Ge tipo Kabushi
- tipo MVT

Uno de los minerales portadores de Ge es la esfalerita baja en Fe. En la actualidad se recupera como subproducto de ésta, especialmente en los depósitos masivos de Zn-Pb-Cu(-Ba) alojados en sedimentos y los depósitos de Zn-Pb alojados en carbonatos (Höll et al., 2007).

En esfaleritas de mineralizaciones epigenéticas de baja temperatura de Zn-Pb, ha llegado a haber hasta 3000 ppm de Ge. Por otro lado, también se obtiene germanio del reciclado de chatarra. Hasta un 25-35% del germanio utilizado, procede del reciclaje. Tan solo se recupera el 3% del germanio contenido en los concentrados de Zn. También existen cantidades significativas de Ge en el polvo de cenizas y chimeneas, generadas en la combustión de ciertos carbones para la generación de energía (Höll et al., 2007).

Los mayores importadores de In entre 2012-2015 fueron China, Bélgica, Rusia y Canadá. El principal productor fue China, seguida de Rusia (USGS, 2017). En 2014 se produjeron unas 165 toneladas de Ge de diversas formas: el 70 % fue recuperado de residuos generados durante la lixiviación del zinc y el 39% a partir de la lixiviación de las cenizas volantes (USGS, 2015).

4.3. Reciclado de In y Ge

A parte de la recuperación de metal a partir de la lixiviación de Zn, su reciclaje ha aumentado en los últimos años. La mayor parte del reciclaje se obtiene de los productos de consumo que llegan al final de su ciclo de vida. Incluye chatarra como pantallas, dispositivos electrónicos, materiales semiconductores que contienen los metales en celdas solares (USGS, 2008).

5. OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es hacer una valoración de la cantidad de In y Ge que se encuentran en la esfalerita de los principales depósitos ricos en este mineral en Cataluña. Para ello, los objetivos específicos en la realización del presente trabajo son:

- Realizar una búsqueda exhaustiva de los diferentes depósitos minerales de Cataluña ricos en esfalerita.
- Buscar referencias de los depósitos hallados y determinar si ya existen análisis de In y Ge en la esfalerita que contienen.
- Obtener muestras de esfalerita de los depósitos en los que no se conocen sus elementos traza y realizar secciones pulidas para su posterior análisis mediante microsonda.
- Realizar análisis mediante microsonda electrónica de la esfalerita de los depósitos seleccionados.
- Comparar los valores obtenidos con otros de otros depósitos hallados en la bibliografía y realizar una valoración del posible interés económico de los contenidos determinados.

Tanto si los datos que se obtienen al comparar con otros depósitos ya estudiados, e importantes en la extracción del Indio y Germanio, son o no buenos ya es positivo para el estudio, dado que con los datos se podrá optar a hacer o no un estudio más exhaustivo para en un futuro recuperar estos metales tan importantes económicamente en estos momentos, y que seguro su demanda irá en aumento en los próximos años con el auge de las nuevas tecnologías.

6. METODOLOGÍA

Para poder llevar a cabo el trabajo se han hecho una serie de observaciones y obtención de muestras, hasta llegar al objetivo principal del trabajo. Inicialmente se ha hecho un exhaustivo trabajo bibliográfico para ver los diferentes depósitos de Cataluña en los que se puede encontrar esfalerita como uno de los minerales principales, al mismo tiempo en el que se buscaban estudios ya hechos en alguno de ellos y en los que se hubiese hecho un análisis de muestras en los que se incluyesen estos dos metales.

Al no encontrar más que un análisis de In, se procede a la obtención de muestras para su tratamiento y posterior análisis. Las muestras se han conseguido del fondo del Museo de Geología Valentí Masachs, en Manresa, y de colecciones privadas. Dado que hemos obtenido suficientes muestras de ambas fuentes, se decide no acudir al campo a buscar más.

Posteriormente a la preparación de las muestras, se hace un estudio petrográfico y después se analiza la proporción de In y Ge en la esfalerita con la ayuda de una microsonda electrónica.

Finalmente, en caso de obtener un porcentaje elevado de los dos metales en las muestras de esfalerita, se valorará el potencial de recurso como tal.

6.1. Preparación de las muestras

De cada muestra de roca que nos han cedido, seleccionamos una pequeña muestra de esfalerita, de una dimensión de 1x1 cm aproximadamente, que sea representativa pero a la vez que se pueda hacer un buen análisis de la misma. De las muestras de esfalerita tenemos unas más oscuras (con más alto contenido de Fe) y otras claras, con tono acaramelado (con bajo contenido de Fe).

Después de nombrarlas, separar los cristales y preparar un croquis para su posterior colocación en el porta muestras, se hace la preparación de la mezcla de la resina con la que obtendremos unas probetas de 2'5 cm de diámetro.

Después de dejarlas secar 24h a temperatura ambiente y haberlas metido 2h como mínimo en el congelador y su posterior desmoldado, se procede a cortarlas con una sierra circular, de esta forma se obtiene una probeta de 2'5 cm x 1 cm de alto.

Seguidamente se procede a lijar la probeta en una lija de 80 micras hasta alcanzar el propio cristal de esfalerita. A mano y durante 5 minutos con movimientos circulares, se pasan por 5 granulometrías diferentes de Carborundo (carburo de silíceo), del más grueso de 320, 600, 800, 1000 y finalmente el más fino, de 1200 micras. Posteriormente se sumergen en agua destilada y se tienen 10 minutos en la máquina de ultrasonidos para poder quitarle las posibles impurezas que le hayan podido quedar después de una limpieza bajo el agua.

Los últimos pasos seguidos para la obtención de la probeta es el pulido. Se pulen en una máquina, dos veces y 45 min cada vez a 200 Rev./min, sobre una superficie de pulido con un grosor de 3 micras, a la que se le ha añadido un poco de pasta de diamante. Transcurridos estos 45 minutos, se hace lo mismo pero con un grosor de 1 micra. Finalmente, se limpian bien y vuelven a pasar 10 minutos por la máquina de ultrasonidos

para quitar los posibles residuos que hayan podido quedar. Ahora están listas las probetas para el siguiente paso.

Una vez finalizada su preparación, las probetas han de tener una superficie totalmente lisa, para que el análisis en la microsonda sea correcto.

6.2. Estudio petrográfico de las muestras

6.2.1. Microscopía electrónica

Antes de enviar las probetas al siguiente paso, nos tenemos que cerciorar de que su pulido haya sido el correcto y planificar su análisis. Es por ello que se hace un estudio petrográfico de las muestras con un microscopio petrográfico de luz reflejada.

Seguidamente se ha llevado a cabo un análisis de microscopía óptica, con el equipo Hitachi Tabletop Microscope TM-1000, del Departamento d'Enginyeria Minera, Industrial i TIC de la Escola Politècnica Superior d'Enginyeria de Manresa (EPSEM). Estas observaciones permiten determinar varios aspectos como el tamaño de grano, la relación entre unos granos y otros, determinar de qué materiales estaba compuesta la muestra que se pretendía analizar, y sobretodo determinar los puntos de ataque para que la microsonda pudiese trabajar con precisión.

La determinación de la composición de la esfalerita se ha realizado mediante microsonda electrónica en los Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona. Esta técnica no destructiva, aporta información cualitativa y cuantitativa en análisis elemental para volúmenes micrométricos en la superficie de los materiales, con sensibilidades del orden de los ppm. La técnica permite obtener de forma simultánea imágenes de rayos X, SEM y BSE, además de microscopía óptica.

La microsonda utilizada fue una JEOL JXA-8230. Los análisis se realizaron bajo las siguientes condiciones: 20KeV, 20 nA, diámetro de haz de 1 μm , y tiempo de contajes de 30 s; los standards utilizados fueron skutterudita ($\text{NiK}\alpha$, $\text{AsK}\alpha$, $\text{FeK}\alpha$, $\text{CoK}\alpha$), esfalerita ($\text{ZnK}\alpha$, $\text{SnL}\alpha$), cuprita ($\text{CuK}\alpha$), marcasita ($\text{SK}\alpha$), estibina ($\text{SbL}\alpha$), Ag ($\text{AgL}\alpha$) y crocoita ($\text{PbM}\alpha$).

7. DESCRIPCIÓN DE LOS DIFERENTES TIPOS DE DEPÓSITO QUE CONIENEN ESFALERITA

7.1. Skarn

Este tipo de depósito es característico por componerse de rocas metamórficas regionales o de contacto, constituidas por silicatos de Ca, Mg y Fe, derivadas de calcitas y dolomitas, donde metasomáticamente se ha introducido Si, Al, Fe y Mg, es decir, un reemplazo de la roca carbonatada a silicatos de calcio y magnesio con un contenido en metales, que se produce al lado o cerca de intrusiones graníticas. El skarn de tipo Zn-Pb se forma a baja T^a , en el rango de 210-350°C.

En este tipo de depósitos ocurre que los cuerpos mineralizados de reemplazo metasomático de posición y relación con respecto a un intrusivo variable, siempre distales. Ocurren en márgenes continentales de subducción relacionados al menos con una fuente de fluidos hidrotermales.

Las intrusiones pueden hospedar depósitos tipo pórfidos o ser estériles. Las asociaciones de silicatos, como granate y piroxeno en sistemas cálcicos, son normalmente deficientes en metales, mientras las etapas retrógradas tardías si introducen parte de los metales junto con asociaciones hidratadas como actinolita, biotita, moscovita....

Todos los metales concentrados por fluidos magmáticos están localizados por combinaciones de litologías favorables y fallas. Son estratoligados, tipo veta o controlados por fracturas.

7.2. SEDEX (exhalativo sedimentario)

Son la clase más importante de depósitos de Pb-Zn(-Ag) alojados en sedimentos, en términos de recursos globales. El 31% de Zn, 36% de Pb y 9'9% de Ag están alojados en este tipo de depósitos. Son depósitos de sulfuros masivos encajados en sedimentos, formados por descarga de soluciones hidrotermales en el fondo del mar. Encajan en sedimentos marinos generados en cuencas sedimentarias extensivas.

Se trata de cuerpos tabulares de sulfuros bandeados compuestos de Zn, Pb, Ag asociados a esfalerita y galena, con intercalaciones de sulfuros de Fe y rocas sedimentarias de cuenta, depositadas por el paso de fluidos hidrotermales, en su mayoría, en cuencas sedimentarias en divisiones continentales.

Son similares a los VMS (sulfuros masivos volcanogénicos), la diferencia es el carácter sedimentario de los SEDEX a diferencia de la configuración volcánica-genética de los VMS. Los SEDEX se localizan comúnmente en fallas extensionales.

Los minerales se depositan en un medio marino de cuenca de 2º orden, relacionados con el caudal de metales, en salmueras en el agua del mar. Este tipo de depósito implica un origen singénico entre la mineralización y la roca hospedante.

Los cuerpos mineralizados están típicamente relacionados con fallas, actividad tectónica sinsedimentaria y la formación de subcuencas locales. Son estratiformes y estratoligados y consisten en sulfuros masivos, laminados o bandeados con adición variada de materia clástica, barita y otros minerales de tipo exhalativo.

Forman depósitos de sulfuros junto con carbonatos y comúnmente barita. La esfalerita y galena son generalmente los principales sulfuros económicos. Representan el 50% de las reservas de Zn.

7.3.MVT (Tipo Mississippi Valley)

Los depósitos del tipo MVT representan el 24% de los recursos mundiales de Pb-Zn en sedimentos y depósitos volcánicos. A su vez, representan el 38% del tonelaje total de Pb-Zn. Las características más importantes de estos depósitos son (Tritlla et al., 2006):

- 1) Son formaciones epigenéticas.
- 2) No están asociados con la actividad ígnea.
- 3) Están alojados en dolomías, calizas y raramente areniscas.
- 4) Los minerales dominantes son esfalerita, galena, pirita, marcasita, dolomita y calcita, la barita esta en menor grado o incluso ausente.
- 5) Ocurren en las secuencias carbonatadas de la plataforma comúnmente en las cuencas.
- 6) Están comúnmente localizados, pero pueden ser localmente estratiformes.
- 7) Suelen ocurrir en distritos grandes.
- 8) Tienen fuentes corticales para metales y azufre.
- 9) Las temperaturas del depósito son entre 75°C-200°C.
- 10) Los controles de mineral más importante son fallas y fracturas, brechas de colapso por disolución y transiciones litológicas.
- 11) Los cristales son granos, masivos a diseminados.
- 12) Los sulfuros se forman como reemplazo de rocas carbonatadas.
- 13) La alteración consiste principalmente en dolomitización, disolución de roca huésped y brecha.
- 14) Son de gran extensión.

La mayoría se alojan en rocas fanerozoicas, hay menor mineral en las que son proterozoicas. Los minerales se encuentran en secuencias de carbonato de plataformas en entornos de margen pasivo y comúnmente relacionados con dominios extensionales internos. Los más importantes se encuentran en América del Norte, aunque están repartidas por todo el mundo (Tritlla et al., 2006).

7.4.Volcanogénicos

Estos depósitos corresponden a cuerpos estratiformes o lenticulares de sulfuros presentes en unidades volcánicas o en interfaces volcánico-sedimentarias depositadas originalmente en fondos oceánicos. A menudo consisten en un 90% de pirita masiva, aunque la pirrotina está presente en algunos de ellos, pero contienen cantidades variables de Cu, Pb, Zn, Ba, Au, Ag, siendo típicamente depósitos polimetálicos.

Usualmente presentan grupos o áreas específicas, distritos restringidos a un nivel o cierto número limitado de niveles estratigráficos. Son depósitos de sulfuros masivos formados por descarga de soluciones hidrotermales en el fondo del mar. Son estratiformes. La zona masiva se caracteriza por una medida muy fina de grano, donde los cristales no se pueden identificar a simple vista.

En su formación se localiza una zona de sulfuros encajados con sedimentos. Estos sedimentos pueden ser marinos normales o de volcanismo submarino. En la zona de stockwork, la roca encajante debería presentar una intensa cloritización.

Acostumbran a tener las asociaciones de Zn-Pb-Cu, Au-Ag. Son fáciles de explotar, debido a la alta ley, poca ganga que contienen y fácil recuperación de varios metales. Hay existencia de enriquecimientos supergénicos de gran valor en Au.

Están relacionados en su mayor parte con las etapas finales exhalativas de ciertos procesos volcánicos submarinos.

En función de su ambiente de deposición y situación tectónica se puede hablar de cuatro tipos diferentes: tipo I (Chipre: Cu(-Zn)-Au, asociados a basaltos toleíticos de conjuntos ofiolíticos. Formados en fondos oceánicos profundos con volcanismo basáltico. Centros de expansión oceánica y post arco), tipo II (Besshi: Cu-Zn-Au-Ag, asociados a rocas sedimentarias con aporte terrígeno de grauvacas y turbiditas asociadas con basaltos de intraplaca. Formados en cuencas sedimentarias marinas profundas con volcanismo basáltico. Centros de expansión pero en rocas encajantes sedimentarias), tipo III (Kuroko: Cu-Zn-Pb-Au-Ag, asociados a volcanismo bimodal con lavas toleíticas y lavas y piroclastos calco-alcalinos. Formados en cuencas marinas someras con volcanismo explosivo con formación de calderas en sectores de tras-arco. Ambientes relacionados a subducción, arcos de islas), tipo IV sedimentario exhalativo (Sullivan).

Contienen pirita mayormente, en menor cantidad pirrotina, calcopirita, esfalerita, galena. Óxidos de magnetita, hematita y casiterita. Ganga de cuarzo, clorita, barita, yeso, carbonatos y anhidrita.

Estos yacimientos son el resultado de dos procesos complementarios: la actividad volcánica y la circulación convectiva de fluidos. El origen de estos depósitos es volcánico exhalativo, se han formado por emanaciones de fluidos hidrotermales asociadas a volcanismo submarino y se trata de depósitos singenéticos formados al mismo tiempo que la actividad volcánica submarina a la que se asocian.

Estas fuentes termales se asocian a sistemas hidrotermales oceánicos que involucran la circulación de aguas marinas dentro de las secuencias volcánicas de los fondos oceánicos y su emisión como fluidos hidrotermales en fallas o fracturas sobre todo relacionados con la tectónica extensional en las dorsales donde se genera corteza oceánica.

Depósitos importantes de este tipo hay en Canadá, Tasmania, España, Portugal, Japón.

8. LOCALIZACIÓN Y DESCRIPCIÓN DE LOS DEPÓSITOS

En la Tabla 1 se muestran los diferentes depósitos en los que se ha analizado la esfalerita en este trabajo. Se han estudiado 11 muestras de diferentes comarcas y diferentes tipos de depósito. Los depósitos estudiados en la Vall d'Aran son de tipo SEDEX, con una mineralización de Pb-Zn, al igual que el de Alta Ribagorça, también de este tipo. Predominan los filones polimetálicos de Port-bou, Osor y Sant Julià de Llor y el conjunto de los del Priorat que son Bellmunt del Priorat y el Molar. En Porrera, también del Priorat, hay un skarn de Cu. El único depósito tipo MVT es el de Pontons.

La distribución de los depósitos se ve en la Figura 4, donde se muestra un mapa geológico de Cataluña señalizando la situación de todos ellos.

Tabla 1. Relación de muestras según comarca, depósito y tipo de depósito.

COMARCA	Nº DE DEPÓSITOS	MUNICIPIO	TIPO DE DEPÓSITO
Alt Empordà	1	Port Bou	Filones Pb-Ba
Alt Penedès	1	Pontons	MVT de Pb-Zn-Cu
Alta Ribagorça	1	Vilaller	SEDEX Pb-Zn
La Selva	2	Osor	Filones Pb-Zn i Ba-Pb
Priorat	3	Sant Julià de Llor	Filones
		Bellmunt del Priorat	polimetálicos
		El Molar	Pb-Zn-Cu
Vall d'Aràn	3	Porrera	Skarn Cu-Zn-Ag-Au
		Arres de Las	SEDEX (Pb-Zn)
		Bossòst (Mina Victòria)	SEDEX (Pb-Zn)

Varios depósitos de los estudiados pertenecen a los Catalánides. Éstos pertenecen al Triásico y a su vez se dividen en tres facies características: Bundsandstein, Muschelkalk (Inferior, Medio y Superior) y Keuper. Las fracturas del zócalo son las que condicionan la sedimentación Mesozoica, dando lugar los diferentes dominios sedimentarios y a su vez las diferentes mineralizaciones que se encuentran.

En base fundamentalmente al grado de dolomitización, diferencias de potencia, características sedimentológicas y contenido paleontológico, se divide el Muschelkalk en tres dominios diferentes: Montseny-Llobregat-Garraf-Gaià, Prades y Priorat-Baix Ebre (Mata i Perelló, 1990).

En los dominios Montseny-Llobregat-Garraf-Gaià y Priorat-Baix Ebre las mineralizaciones de Pb-Zn-Ba están asociadas a paleokarsts intra-Muschelkalk Inferior. Las fases principales son galena, esfalerita, baritina y calaminas (smithsonita, cerusita, hematites, limonita) (Mata i Perelló, 1990).

En la localidad de Pontons, dentro del Dominio Montseny-Llobregat-Garraf-Gaià, se encuentran las mineralizaciones más importantes de Pb-Zn-Ba asociadas a paleokarst.

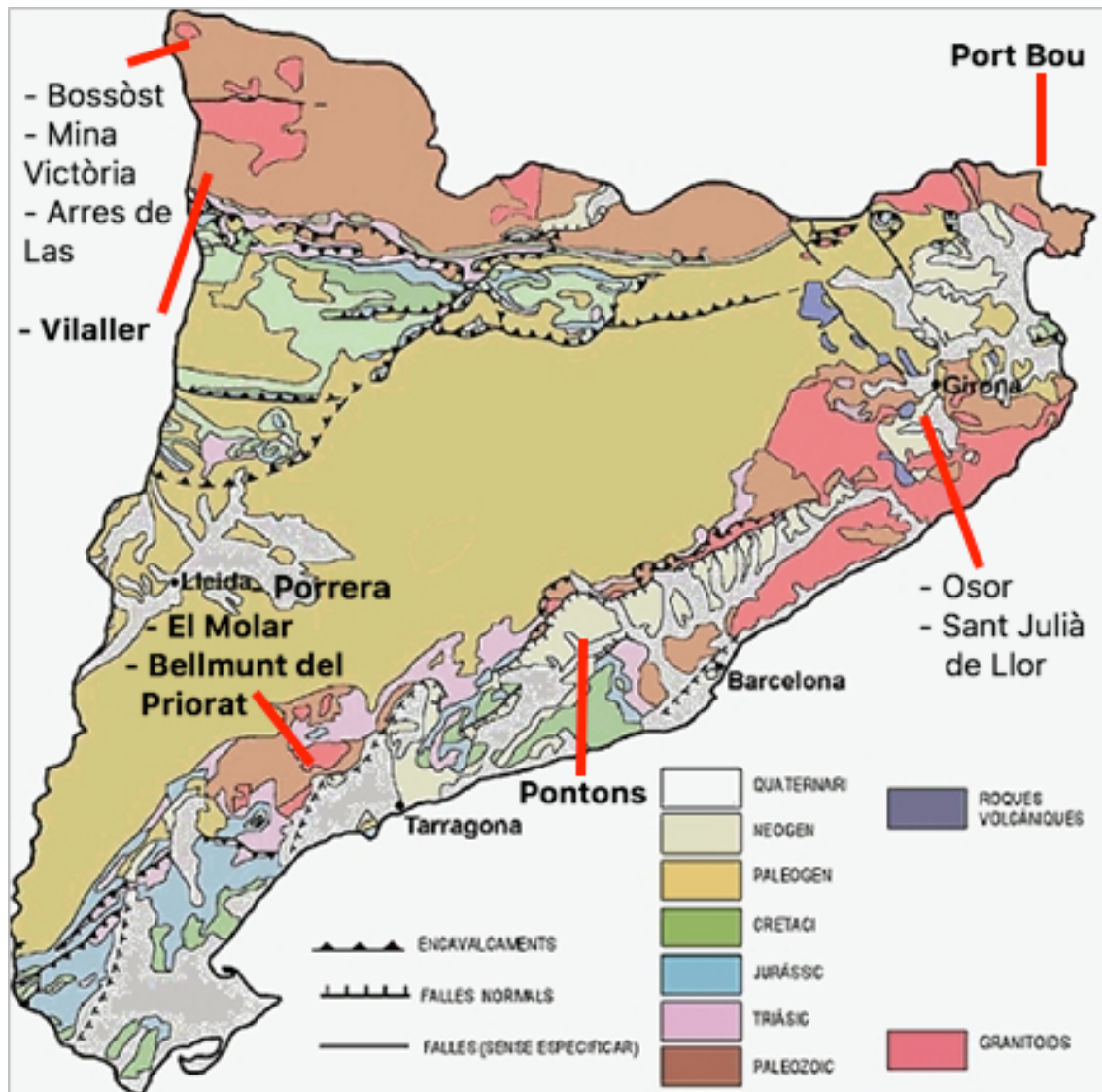


Figura 4. Mapa geológico con la situación de los diferentes depósitos estudiados (Departament de Medi Ambient).

8.1. Pontons

La mineralización de Pb-Zn-Cu de Pontons, es estratiforme y está asociada a un paleokarst desarrollado sobre las calizas bioturbadas de la Unidad de Vilella Baixa, situado en el punto de contacto entre dolomías y calcitas triásicas del Muschelkalk.. La mineralización es singénica al relleno kárstico, formada por esfalerita, galena, sulfuros de Fe (pirita y marcasita), y calaminas. La esfalerita se dispone en bandas o formando niveles de pocos centímetros de potencia.

En el Dominio de Prades, las mineralizaciones, de edad Anisiense, son completamente diferentes a las del resto de los Catalánides. En Ciurana, se encuentra una mineralización de cristales de esfalerita dispuestos en la porosidad fenestral de la facies alga-mats, estratoligadas y asociadas a paleokarsts (Mata i Perelló, 1990).

8.2. Bellmunt del Priorat, El Molar y Porrera

En el distrito minero del Priorat, situado en el marco de las cordilleras costeras catalanas, se encuentran depósitos de tipo filoniano polimetálico, asociados con intrusiones graníticas y metasedimentos.

Los filones son generalmente de Cu-Pb-Zn que son los metales predominantes. Son principalmente materiales del Paleozoico. (Navarro et al., 2016). Los filones se originaron por la circulación de fluidos hidrotermales a través de las fracturas. Estos fluidos eran aguas meteóricas, marinas o de formación, a una temperatura de unos 150 °C. Se enriquecían en sulfuros y metales al circular en profundidad por los cuerpos ígneos y sedimentarios paleozoicos, precipitando los minerales siguiendo la secuencia, al producirse una bajada de pH y Tª.

En Bellmunt, los filones de Cu-Zn-Pb-Ag son tardi-hercinianos en un zócalo paleozoico. Los filones atraviesan metasedimentos paleozoicos y pórfidos graníticos. Estos filones son comparables a depósitos del tipo MVT (Canals et al., 1990), con la diferencia de génesis y composición de los fluidos hidrotermales que los originan. Los fluidos que circularon, lo hicieron a 150 °C, enriquecidas por sulfuros y metales del lavado de los cuerpos ígneos y sedimentarios paleozoicos. Estos fluidos se canalizan por los sistemas de diaclasa preexistentes y precipitando los minerales (Escuder y Falgàs, 2002).

En Porrera, Alforja, la mineralización es un skarn de Cu-Zn-Ag-Au con minerales principales de calcopirita, pirita, pirrotina, entre otros, y como secundarios galena, hematites (Mata i Perelló, 1990). En El Molar se encuentran filones de Pb-Zn prehercínicos (Ayora et al., 1990).

8.3. Port-Bou

Son filones de Pb-Ba, encajados en granitos y granodioritas del macizo de les Gavarres (Mata i Perelló, 1990). Se encuentra dentro del macizo de Les Gavarres, de edad Paleozoica. Son rocas sedimentarias y volcánicas metamorfizadas en grado variable, también rocas filonianas y plutónicas (C. Roqué i L. Pallí, 1994). Los minerales son calcopirita, esfalerita, galena, pirita.

8.4. Osor y Sant Julià de Llor

En Osor se forman filones de Ba-Pb encajados en pegmatitas que atraviesan esquistos paleozoicos de biotita. La mineralogía principal son calcopirita, calcosina, esfalerita, galena, pirita.

Sant Julià de Llor tiene depósitos formados por filones de Pb-Zn-Cu encajados en pegmatitas moscovíticas. La mineralización está compuesta por galena, pirita, fluorita, calcita, baritina y cuarzo (Mata i Perelló, 1990).

8.5. Bossòst, Arres de Las y Mina Victòria

El depósito de Bossòst está formado por alternancia de calizas y mármoles con intercalaciones de sílex, cuarcitas y pizarras (Álvarez Pérez et al., 1976). La Mina Victòria

está formada por esquistos y pizarras con diques de pegmatita (Álvarez Pérez et al., 1976).

La mineralización de ambos se compone de una asociación de sulfuros: esfalerita, galena, pirita, pirrotina, calcopirita, hospedadas en rocas con cuarzo, granate, calcita, tremolita, diópsido, entre otros (Álvarez Pérez et al., 1976).

8.6. Vilaller

En el término municipal de Vilaller se encuentran las mineralizaciones de Pb-Zn de las minas del Cierco. Esta se compone por dos filones que se corta por otro. El relleno de los filones es esfalerita, galena, calcita. Se encajan en pórfidos dioríticos hercínicos y materiales metamórficos devónicos (Liesa y Ayora, 1984).

Los filones se originan por la acumulación en las fisuras cuando circula el fluido supergénico que lixivia las rocas ígneas y metamórficas a una temperatura de entre 140-190 °C (Liesa y Ayora, 1984). Predomina la galena y esfalerita, con calcopirita, pirita como relleno de estos filones.

9. RESULTADOS

9.1. Mineralogía

Después de haber analizado las 13 muestras recogidas en 4 probetas diferentes, el resultado del análisis con SEM nos muestra que dentro de estas muestras se encuentra Esfalerita, que está presente en todas ellas, en muchas como el mineral principal, también Galena y Cuarzo. La matriz en la que se alojaban muchas de ellas es carbonato de zinc (smithsonita).

El conjunto de muestras es representativo de cada depósito de los que hemos elegido.

La figura 5 muestra unas imágenes de este dispositivo donde se observa la diferencia de color entre unos y otros minerales de la misma.

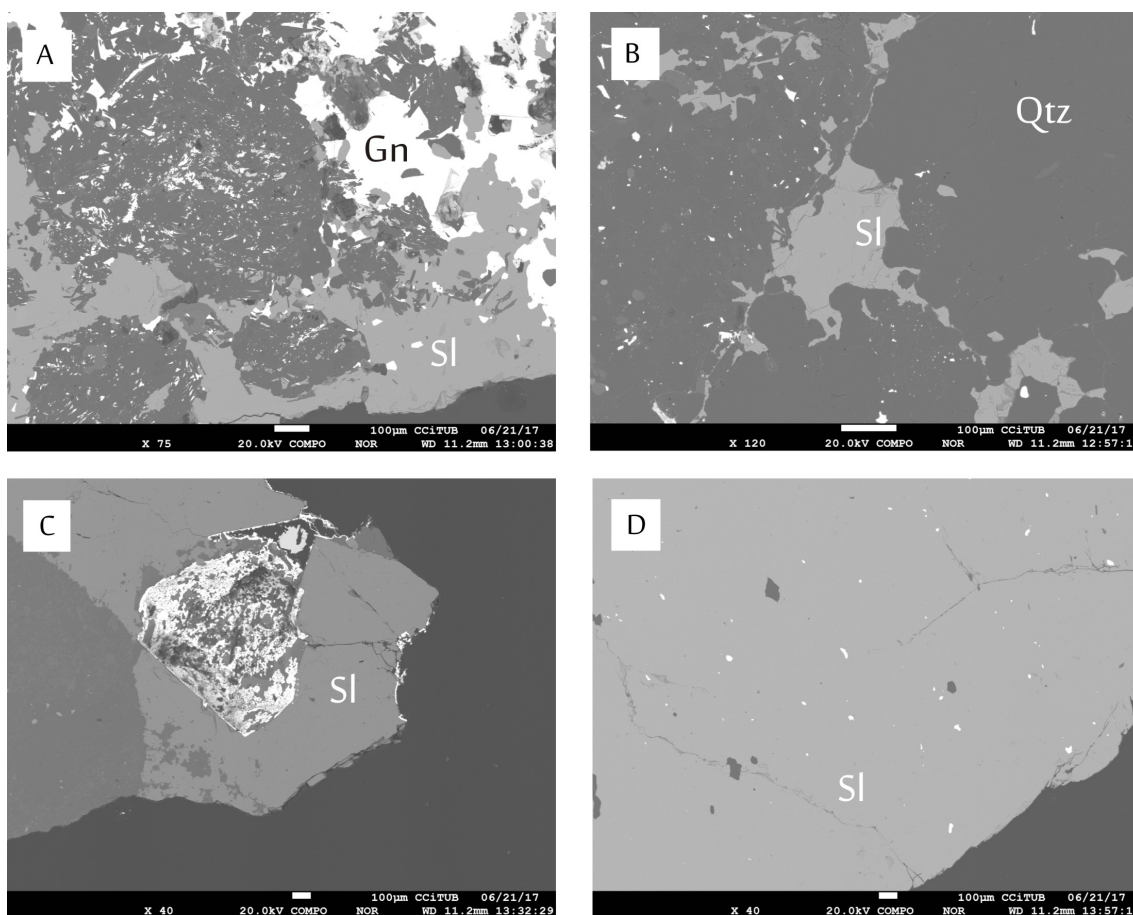


Figura 5. Resultados análisis SEM. Foto A y B, muestra Sp-4. Foto C, muestra Sp-3. Foto D, muestra Sp-6. Nomenclatura: Sl: esfalerita; Gn: galena; Qtz: cuarzo. En la foto A y B, que corresponden a la probeta Sp-4, se distinguen varios cristales. La imagen D, nos muestra un gran cristal de esfalerita, con pequeñas inclusiones de galena y cuarzo. La figura 1 A muestra una relación entre los granos de galena y esfalerita que puede indicar una deposición simultánea de ambas. También se observa estructura de reemplazo de carbonato por esfalerita. La figura 1 C, es la probeta 3, muestra una estructura de reemplazo de esfalerita dentro de un grano carbonatado. La figura 1 D, se observa un cristal de esfalerita con pequeños granos de otro mineral.

9.2. Química mineral

La composición química de las esfaleritas analizadas se muestra en la Tabla 2. Los elementos que más hay son, como se esperaba, Zn y S, uniforme en todos los depósitos. En ella se observa que los valores de elementos más bajos son los de Sn, que en muchos

lugares es nulo, como en Porrera, Sant Julià de Llor, Bossòst, Vilaller y Port-Bou y otros que no llegan a 0,04 % en peso, y el Cu, también con valores nulos en muchos de los depósitos, como en Arres de Las, Mina Victòria-1, Bossòst y Pontons.

Otro elemento que se encuentra dentro de la esfalerita es el Cd. Los valores son relativamente uniformes y altos, con contenidos de hasta 0,43 % en peso en el depósito de Vilaller y un mínimo de 0,09 % en Mina Victòria-1. El Fe también es significativo y elevado en general, llegando hasta 9,70 % en el caso de Arres de Las y un mínimo de 0,06 % en Pontons. El Bi también es bastante elevado, llegando hasta 0,20 % en Sant Julià de Llor y valores mínimos de 0,08% en Port-Bou. El As está presente en la mayoría de los depósitos, aunque en alguno como en Bellmunt del Priorat es nula y los valores más altos los encontramos en Sant Julià de Llor. Por otro lado, los elementos que se está estudiando, el In y Ge, son bastante parecidos y uniformes en todos los depósitos. El Ge tiene valores semejantes en todos, llegando a un máximo de 0,07 % en el depósito de Mina Victòria-1. El In por su parte, es similar en todos los depósitos, llegando a valores de 0,06 % en Osor y Sant Julià de Llor, y disparándose en Port-Bou, con un valor de 0,12%.

Se estudian otros parámetros importantes de cada depósito, como la media, la desviación estándar, el mínimo y el máximo de cada elemento de los que contiene la esfalerita. La Tabla 3 nos muestra todos estos parámetros, de los que se hace una breve observación de cada depósito.

En el depósito de Porrera lo que predomina a parte de los elementos de la esfalerita es el Fe, que varía de 1,93-3,31 %. El As también es elevado, con una media de 0,13. El Bi en cambio, hay puntos en los que no existe y en otras llega a una cantidad de 0,23 %, bastante elevadas. Por el contrario, Sb, Sn no hay, Se y Cu tienen unas concentraciones bastante bajas, con una media de 0,03 %, 0,02 % y 0,08 %, respectivamente. El In en este depósito es de 0,03 % de media, más bajo que en el Ge que es de 0,05 %.

El caso de El Molar es bastante parecido al anterior, siguiendo con concentraciones de Fe alrededor de 1,53% de media. El Pb tiene un 0,16% de media, Bi 0,14 % de media. El Cd en este depósito es elevado, un 0,33% de media. El máximo del As también es elevado con respecto al anterior, de 0,15 %. Sb, Sn, In, Se y Ge, hay muy poco. En las concentraciones del In se encuentra un punto máximo, de 0,10%.

En Bellmunt llama la atención ya que a diferencia de los otros depósitos no hay As ni Se. En cambio aumenta el Cu (0,15 media), el Fe (3,2 % media). Los demás elementos siguen la media de los anteriores depósitos, aunque el contenido de In disminuye hasta 0,02 % de media. El Cd y Pb son elevados, 0,39 % y 0,45 %, respectivamente. Sb y Sn son casi nulos. El Ge aumenta respecto a los anteriores, con un 0,05 de media.

En Osor, As es un valor bastante elevado con máximos de hasta 0,25 %. El Cu también lo sigue siendo, con máximos de 0,18%. Se aprecia un aumento de Bi, con máximo de 0,23. El Pb tiene una media de 0,13, siguiendo las medias de los anteriores. El Fe sigue con concentraciones medias similares a los anteriores. El Cd es más bajo, pero con un máximo elevado, de 0,22%. Sb, Sn y Se son similares, con medias de 0,03%, 0,02%, y 0,01%, respectivamente. El Ge tiene un máximo bastante elevado de 0,11%, aunque con una media todavía baja de 0,04%.

En Sant Julià de Llor se aprecia un poco lo de los otros depósitos, aunque hay un descenso de Fe, con un máximo de solo 0,63%. Un aumento de Cd con respecto al anterior (máximo de 0,49%). El As también ha aumentado, con un máximo de 0,47 %. El Bi, Pb y Cu siguen como los anteriores. Sb y Se son muy bajos y no hay Sn. In tiene un máximo de 0,07% y media de 0,06%. El Ge un máximo de 0,05% y una media de 0,03%.

Arres de Las tiene un contenido de Cu (0,03%), As (0,28%), un poco más bajo que el anterior. Se y Bi, al igual que Cd es semejante. Sn sigue muy bajo. In disminuye un poco con máximos de 0,05% y Ge 0,04%. El contenido de Fe es, con diferencia, el más alto de todos ellos, con 13,32%.

En algunos casos en la esfalerita de la Mina Victòria, disminuye de nuevo el Fe a valores muy bajos, 0,94%, también lo hace el Cd (0,17%) pero no en las proporciones del Fe, el Pb (0,03%). El Cu sigue siendo bajo (0,03%). Aumenta el As (0,13%). Los demás elementos como Sb, Sn, Se y Bi, son similares a los anteriores. El In y Ge siguen con valores alrededor de 0,02% y 0,07% de media, respectivamente.

En otros casos, se ven elementos muy diferentes de los de la muestra 1. El Fe por ejemplo vuelve a ser elevado (6,34% de media). Aumenta Pb hasta un 0,13%. El Cd aumenta hasta 0,25% y el As hasta 0,19%. Cu, Se y Bi son parecidos a los anteriores depósitos, igual que el Ge (0,03%), aunque el In aumenta de media hasta 0,04%.

En Bossòst no hay Se ni Sn. El contenido de Cu es muy bajo. El Pb es similar al contenido de los otros depósitos, con una media de 0,02%, también lo es el Cd (0,25% media). El máximo de Sb es elevado (0,13%), al igual que el del Cd (0,60%). Bi aumenta un poco, igual que As. El contenido de Fe también es elevado (4,70%). In y Ge son similares a los anteriores, con 0,02% de media en ambos casos.

La mineralización de Vilaller es similar a los anteriores en cuanto a Pb, Sb, Sn, Bi. Disminuyen Ag y Fe (1,8%). Aumenta en cambio Cd (0,43%), Cu (0,02%) y Se (0,054%). In y Ge son similares a los anteriores, con un contenido medio de 0,02% y 0,03%.

En Pontons vuelve a haber muy poco Fe (0,06% de media), Cd (0,16%), Cu, Se, Bi son similares. Aumenta Pb, As, Sb y Sn en pequeñas cantidades. In y Ge son similares a los anteriores también, con una media de 0,02% y 0,04%, respectivamente.

En Port-Bou disminuye el Pb hasta 0,04%- As, Se y Sn apenas hay. Sb aumenta hasta 0,10% de media, al igual que el Cd que llega hasta 0,50%. Cu (0,18%) y Bi (0,08%) disminuyen. El Fe es muy bajo también, con una media de 0,64%. Aumenta In (0,12) y Ge sigue como en los anteriores (0,04%)

(%Peso)	Sb	Sn	Cd	In	S	Pb	Zn	Cu	Fe	As	Se	Bi	Ge
Porrera	0,03	0	0,14	0,03	34,40	0,10	63,69	0,08	2,68	0,13	0,03	0,13	0,05
El Molar	0,03	0,01	0,33	0,05	34,13	0,16	59,08	0,05	1,54	0,05	0,04	0,14	0,02
Bellmunt del Priorat	0,01	0,03	0,39	0,02	34,27	0,15	62,40	0,15	3,20	0	0	0,09	0,05
Osor	0,02	0,02	0,14	0,06	34,08	0,13	63,95	0,06	2,54	0,04	0,01	0,11	0,04
Sant Julià de Llor	0,06	0	0,35	0,06	32,12	0,04	63,53	0,09	0,39	0,20	0,03	0,12	0,03
Arres de Las	0,04	0,02	0,15	0,03	32,72	0,14	53,58	0	9,70	0,12	0,01	0,12	0,02
Mina Victòria-1	0,05	0,03	0,09	0,02	34,84	0,07	65,77	0	0,89	0,04	0,03	0,20	0,07
Mina Victòria-2	0,04	0,02	0,25	0,04	34,92	0,13	59,54	0,01	6,34	0,19	0,12	0,11	0,03
Bossòst	0,05	0	0,22	0,02	34,42	0,11	61,73	0	4,70	0,19	0	0,18	0,02
Vilaller	0,04	0	0,43	0,02	34,59	0,10	64,59	0,03	1,83	0,07	0,05	0,09	0,03
Pontons	0,04	0,02	0,16	0,04	33,95	0,16	66,95	0	0,06	0,17	0,03	0,12	0,04
Port-Bou	0,09	0	0,50	0,12	34,33	0,04	65,28	0,18	0,64	0,16	0,05	0,08	0,04

Tabla 2. Composición química de las esfaleritas analizadas.

Para entender un poco más la relación que hay entre los elementos de un mismo depósito, se hacen las matrices de correlación. Estas matrices son las tablas de la 4 a la 15, y van de -1 a +1.

Si el valor es próximo a -1, existe una correlación fuerte y negativa; en cambio cuando es próxima a +1 existe una correlación fuerte y positiva. Siendo 0 o próximo a 0, las dos variables son independientes y no existe relación. Si la relación es positiva, hay una relación de proporcionalidad entre uno y otro elemento, es decir que si uno aumenta, el otro también. En cambio si es negativa, tienen proporcionalidad

En Porrera hay ciertas relaciones fuertes. Entre ellas, la relación In/Cu (0,92), Ge/Cu (0,82), entre otras. Los que por el contrario tienen una proporcionalidad inversa fuerte son los pares Fe/Zn (-0,88), Fe/In (-0,45), In/Cd (-0,54), Cd/Se (-0,65), Cd/Ge (-0,57).

En Osor ya hay más correlaciones fuertes que en el anterior depósito, tanto positivas como negativas. El par Cd/Cu (-0,97), Cd/Ge (-0,84), Zn/Fe (-0,99), Sb/Sn (-0,94). Como positivas están Cu/Ge (0,88), Sn/Bi (0,89).

En Arres de Las el que mayor correlación tiene es Zn/Fe (-0,99), Ge/Fe (-0,81), Fe/S (-0,98), Pb/Ge (-0,85), Cd/Cu (-0,73). Casi todas son negativas y fuertes. Positivas está por ejemplo la de In/Ge (0,75).

En la muestra 1 de Mina Victòria hay muchas correlaciones negativas y fuertes, la que más Pb/Sn (-0,92), Sn/S (-0,88, Cd/Bi (-0,91), In/Pb (-0,83), Cu/In (-0,89), Cu/Ge (-0,89), Pb/Se (-0,87), Pb/Ge (-0,51), Pb/Cu (0,84), Zn/In (0,78); Zn/S (-0,77), Pb/S (0,94). En la muestra 2 de la Mina Victòria son casi todas correlaciones negativas y fuertes. Por ejemplo Sn se correlaciona negativamente con todos menos con In y Ge. Sn/In (0,98) y Sn/Ge (0,51). El Cd también se correlaciona negativamente con casi todos menos con In (0,57), Se (0,12) y Ge (0,63). Las correlaciones negativas más fuertes son las de Fe/In (-1), Pb/In (-0,99), Cu/In (-0,95), Ge/Pb (-0,98), Ge/Cu (-0,88), Cd/Sb (-0,95). Positivas y fuertes están Fe/Cu (0,86),

En El Molar las correlaciones son positivas y fuertes. Cu/Sb (0,99), In/As (0,99), Ge/Fe (0,99), In/As (0,99), Cu/Sb (0,99), Cu/Zn (0,92). Fuertes y negativas están los pares Cd/Bi (-0,98), Cd/As (-0,93), In/Cd (-0,92). El Pb tiene correlación negativa con todos ellos.

El depósito de Vilaller presenta correlaciones negativas y positivas fuertes. Cd/Zn (-0,96), Cu/Cd (-0,70), Pb/Ge (-0,86), As/Zn (-0,93), Ge/Zn (-0,72). Positivas como Sn/Cu (0,88), Cd/As (0,96), Cd/Ge (0,70), Fe/S (0,92), As/Fe (0,82), Ge/As (0,84).

En Pontons la mayoría de ellas son positivas. Hay algunas negativas pero no son tampoco correlaciones fuertes. Están los casos de Cu/In (-0,33), Fe/In (-0,43), Bi/In (-0,60), Sn/Ge (-0,54), As/Ge (-0,60).

En Bossòst las correlaciones son negativas y muy fuertes. Está el Cd/Sb (-0,99), S/Sn (-0,99), Sn/In (-0,89), Zn/Cd (-0,99), Cu/Cd (-0,88), Fe/Cd (-0,95), Ge/Cd (-0,45), As/In (-0,89), Ge/In (-0,89). Positivas y fuertes el Cu/Zn (0,91), Fe/Zn (0,93), Ge/Cu (0,81).

En Sant Julià de Llor lo mismo que los demás depósitos. Las correlaciones negativas son fuertes. Sn/Sb (-0,94), Se/Sb (-0,94), Cd/Sn (-0,99), Zn/Sn (-0,90), Cd/Bi (-0,90). Positivas Fe/In (0,98), Cu/In (0,82), As/In (0,96), Fe/Ge (0,97), Ge/As (0,97).

En el caso de Bellmunt del Priorat, la matriz de correlación da error porque al tener muchos valores nulos, no se pueden correlacionar con nada.

(% peso)	Sb	Sn	Cd	In	S	Pb	Zn	Cu	Fe	As	Se	Bi	Ge
PORRERA													
Media (n=7)	0,03	0	0,14	0,03	34,40	0,10	63,70	0,08	2,68	0,13	0,03	0,13	0,05
Desviación est.	0,03	0	0,11	0,03	0,31	0,09	0,42	0,07	0,44	0,14	0,02	0,11	0,03
Mínimo	0	0	0,01	0	34,01	0	63,19	0,01	1,93	0	0	0	0,02
Máximo	0,07	0	0,28	0,07	34,72	0,26	64,39	0,20	3,31	0,34	0,05	0,23	0,10
EL MOLAR													
Media (n=4)	0,03	0,01	0,33	0,05	34,13	0,15	59,08	0,05	1,54	0,05	0,04	0,14	0,02
Desviación est.	0,02	0,03	0,11	0,04	0,675	0,05	11,48	0,03	0,45	0,07	0,05	0,05	0,01
Mínimo	0	0	0,21	0,01	33,68	0,11	41,88	0,02	1,22	0	0	0,09	0,02
Máximo	0,06	0,05	0,45	0,10	34,79	0,22	64,86	0,09	2,18	0,15	0,11	0,22	0,04
BELLMUNT DEL PRIORAT													
Media (n=2)	0,01	0,03	0,39	0,02	34,27	0,15	62,41	0,15	3,20	0	0	0,09	0,05
Desviación est.	0,02	0,04	0,08	0,03	0,11	0,01	0,57	0,14	0,54	0	0	0,13	0
Mínimo	0	0	0,34	0	34,19	0,15	62	0,05	2,81	0	0	0	0,04
Máximo	0,02	0,05	0,45	0,05	34,34	0,16	62,81	0,25	3,58	0	0	0,18	0,05
OSOR													
Media (n=6)	0,03	0,02	0,14	0,06	34,08	0,13	63,95	0,06	2,54	0,04	0,01	0,11	0,04
Desviación est.	0,03	0,02	0,08	0,02	0,16	0,08	1,03	0,06	0,95	0,10	0,02	0,10	0,04
Mínimo	0	0	0	0,05	33,86	0,05	62,59	0,03	1,7	0	0	0	0
Máximo	0,06	0,05	0,22	0,09	34,25	0,24	64,75	0,18	3,82	0,25	0,05	0,23	0,11
SANT JULIÀ DE LLOR													
Media (n=4)	0,06	0	0,35	0,06	32,12	0,04	63,53	0,09	0,39	0,20	0,03	0,12	0,03
Desviación est.	0,03	0	0,19	0,02	4,11	0,08	4,24	0,07	0,17	0,23	0,04	0,15	0,02
Mínimo	0,03	0	0,09	0,03	25,97	0	57,13	0,05	0,25	0	0	0	0
Máximo	0,10	0,01	0,49	0,07	34,45	0,15	66,01	0,19	0,63	0,47	0,06	0,30	0,05

Presencia de Indio y Germanio en Esfalerita de depósitos minerales de Cataluña

ARRES DE LAS													
Media (n=6)	0,04	0,02	0,15	0,03	32,72	0,14	53,58	0	9,70	0,12	0,02	0,12	0,02
Desviación est.	0,04	0,02	0,14	0,02	4,78	0,13	8,37	0,01	1,80	0,12	0,03	0,09	0,01
Mínimo	0	0	0	0	23,01	0	36,51	0	8,54	0	0	0	0
Máximo	0,10	0,05	0,39	0,05	35,13	0,38	57,27	0,03	13,32	0,28	0,05	0,24	0,04
MINA VICTÒRIA-1													
Media (n=5)	0,05	0,03	0,09	0,02	34,84	0,07	65,77	0	0,89	0,04	0,03	0,20	0,06
Desviación est.	0,06	0,03	0,08	0,02	0,20	0,06	0,211	0,01	0,03	0,06	0,04	0,11	0,02
Mínimo	0	0	0	0	34,62	0	65,49	0	0,86	0	0	0,15	0
Máximo	0,01	0,02	0,17	0,03	35,15	0,03	66,08	0,03	0,94	0,13	0,03	0,40	0,05
MINA VICTÒRIA-2													
Media (n=3)	0,04	0,02	0,25	0,04	34,92	0,13	59,54	0,01	6,34	0,19	0,01	0,11	0,03
Desviación est.	0,06	0,02	0,04	0,02	0,10	0,08	0,04	0,02	0,12	0,17	0,02	0,10	0,01
Mínimo	0	0	0,21	0,02	34,82	0,04	59,49	0	6,22	0	0	0	0,03
Máximo	0,11	0,04	0,29	0,06	35,02	0,21	59,57	0,03	6,46	0,33	0,04	0,20	0,04
BOSSOST													
Media (n=4)	0,05	0	0,22	0,02	34,42	0,11	61,72	0,01	4,70	0,19	0	0,18	0,02
Desviación est.	0,06	0	0,27	0,02	0,40	0,06	0,256	0,01	0,03	0,29	0	0,12	0,01
Mínimo	0	0	0	0	33,86	0,03	61,46	0	4,65	0	0	0,08	0,01
Máximo	0,13	0	0,50	0,05	34,8	0,19	62,07	0,03	4,73	0,62	0	0,33	0,04
VILALLER													
Media (n=6)	0,04	0	0,43	0,02	34,59	0,10	64,59	0,03	1,83	0,07	0,05	0,09	0,03
Desviación est.	0,05	0,01	0,16	0,03	0,34	0,07	0,551	0,03	0,39	0,11	0,08	0,09	0,02
Mínimo	0	0	0,30	0	34,2	0	63,79	0	1,6	0	0	0	0
Máximo	0,13	0,03	0,70	0,07	35,2	0,21	65,02	0,06	2,58	0,27	0,20	0,24	0,05

Presencia de Indio y Germanio en Esfalerita de depósitos minerales de Cataluña

PONTONS													
Media (n=8)	0,04	0,02	0,16	0,02	33,95	0,16	66,95	0	0,06	0,17	0,03	0,12	0,04
Desviación est.	0,03	0,03	0,11	0,02	11,14	0,11	22,30	0,01	0,06	0,17	0,05	0,09	0,02
Mínimo	0	0	0	0	33,09	0	66,61	0	0,02	0	0	0	0
Máximo	0,09	0,09	0,35	0,07	34,29	0,31	67,12	0,03	0,20	0,43	0,13	0,23	0,07
PORT-BOU													
Media (n=2)	0,09	0,01	0,50	0,12	34,33	0,04	65,28	0,18	0,64	0,16	0,05	0,08	0,04
Desviación est.	0,01	0,01	0,14	0,01	0,05	0,05	0,148	0,03	0,02	0,08	0,04	0,11	0
Mínimo	0,09	0	0,40	0,11	34,29	0	65,18	0,16	0,63	0,11	0,02	0	0,04
Máximo	0,10	0,02	0,60	0,13	34,36	0,07	65,39	0,21	0,65	0,21	0,08	0,15	0,04

Tabla 3. Resumen de los datos analizados por microsonda electrónica para las esfaleritas de los diferentes depósitos estudiados. (Concentraciones en % peso; n: número de muestras).

Presencia de Indio y Germanio en Esfalerita de depósitos minerales de Cataluña

<i>Porrera</i>	<i>Sb</i>	<i>Sn</i>	<i>Cd</i>	<i>In</i>	<i>S</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>As</i>	<i>Se</i>	<i>Bi</i>	<i>Ge</i>
Sb	1												
Sn	-0,45137	1											
Cd	0,321562	0,30598	1										
In	-0,52218	0,000138	-0,53693	1									
S	0,248341	0,247251	-0,04929	0,43082	1								
Pb	0,843424	-0,76031	0,072536	-0,08702	0,26019	1							
Zn	-0,37562	0,112209	-0,08146	0,48221	0,36708	-0,1743	1						
Cu	-0,35312	-0,13501	-0,32318	0,920334	0,33325	0,11973	0,2697	1					
Fe	0,513287	-0,18949	-0,19513	-0,45899	-0,1244	0,27464	-0,87932	-0,38385	1				
As	0,150258	-0,42835	0,12137	-0,65419	-0,7291	0,04887	-0,03091	-0,66201	0,03266	1			
Se	-0,59792	-0,41653	-0,65523	0,476818	-0,4284	-0,2106	0,38679	0,35081	-0,3683	0,31575	1		
Bi	0,061318	-0,16806	0,712395	-0,17468	-0,3988	0,18419	-0,00356	0,12744	-0,4063	0,25575	-0,0451	1	
Ge	0,001212	-0,32777	-0,57081	0,838659	0,61467	0,40776	0,25912	0,82171	-0,1001	-0,6414	0,24979	-0,2964	1

Tabla 4. Coeficientes de correlación del depósito de Porrera.

<i>Osor</i>	<i>Sb</i>	<i>Sn</i>	<i>Cd</i>	<i>In</i>	<i>S</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>As</i>	<i>Se</i>	<i>Bi</i>	<i>Ge</i>
Sb	1												
Sn	-0,93818	1											
Cd	-0,40809	0,481011	1										
In	-0,3595	0,431774	-0,02116	1									
S	-0,10166	0,095502	-0,64892	0,7669	1								
Pb	-0,7365	0,602333	0,68795	0,32706	-0,1481	1							
Zn	-0,10531	-0,22822	-0,49439	-0,12978	0,25924	0,15582	1						
Cu	0,421115	-0,50405	-0,96652	-0,21966	0,45427	-0,7439	0,50475	1					
Fe	0,142885	0,19449	0,451898	0,095356	-0,2591	-0,2143	-0,99806	-0,45441	1				
As	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1			
Se	0,334396	-0,26516	0,350448	0,429697	0,01972	0,24965	-0,32549	-0,51677	0,29302	0	1		
Bi	-0,77669	0,894936	0,30492	0,771751	0,43595	0,48177	-0,31783	-0,43213	0,28264	0	0,00694	1	
Ge	0,744532	-0,84787	-0,84266	-0,3943	0,20411	-0,7491	0,47779	0,88227	-0,4297	0	-0,1914	-0,7667	1

Tabla 5. Coeficientes de correlación del depósito de Osor.

Presencia de Indio y Germanio en Esfalerita de depósitos minerales de Cataluña

Arres de Las	Sb	Sn	Cd	In	S	Pb	Zn	Cu	Fe	As	Se	Bi	Ge
Sb	1												
Sn	0,172018	1											
Cd	0,718969	-0,1381	1										
In	0,468037	-0,04029	-0,13418	1									
S	0,02765	-0,72275	0,105959	0,491787	1								
Pb	0,210867	0,638496	0,077225	-0,37612	-0,958	1							
Zn	0,071483	-0,69509	0,161275	0,485528	0,99737	-0,952	1						
Cu	-0,31676	0,011073	-0,73719	0,227029	-0,2886	0,28592	-0,35227	1					
Fe	-0,07682	0,625232	-0,16894	-0,47993	-0,9864	0,95688	-0,99437	0,41575	1				
As	-0,19684	-0,53778	0,482719	-0,48937	0,46899	-0,5115	0,49471	-0,74761	-0,5093	1			
Se	0,435231	-0,65913	0,264648	0,467282	0,41364	-0,1693	0,39041	0,28913	-0,3037	-0,1108	1		
Bi	0,427569	0,405785	-0,28079	0,890799	0,10274	-0,0483	0,10232	0,305	-0,1238	-0,7363	0,12798	1	
Ge	-0,09472	-0,4609	-0,35403	0,748946	0,84487	-0,8499	0,82095	0,13769	-0,8113	-0,0139	0,33237	0,49562	1

Tabla 6. Coeficientes de correlación del depósito de Arres de Las.

MV-1	Sb	Sn	Cd	In	S	Pb	Zn	Cu	Fe	As	Se	Bi	Ge
Sb	1												
Sn	0,105374	1											
Cd	0,375741	0,503827	1										
In	-0,08991	0,939622	0,1839	1									
S	-0,50024	-0,88343	-0,76034	-0,68746	1								
Pb	-0,45869	-0,92524	-0,49625	-0,83157	0,94112	1							
Zn	-0,15629	0,892545	0,667531	0,779987	-0,7707	-0,6934	1						
Cu	-0,22834	-0,78057	0,045455	-0,87846	0,6113	0,84216	-0,43239	1					
Fe	-0,9909	0,022207	-0,27796	0,198201	0,37938	0,34701	0,28759	0,1559	1				
As	0,951179	0,242522	0,643121	-0,02679	-0,6577	-0,5325	0,08445	-0,15989	-0,9124	1			
Se	0,798422	0,620701	0,337999	0,519236	-0,7893	-0,8713	0,26847	-0,75511	-0,7341	0,76358	1		
Bi	-0,16909	-0,77934	-0,91775	-0,53906	0,86567	0,68482	-0,90573	0,2442	0,04298	-0,4401	-0,3824	1	
Ge	0,117461	0,421392	-0,48747	0,639275	-0,1964	-0,5157	0,01943	-0,88889	-0,1035	-0,0766	0,55721	0,22601	1

Tabla 7. Coeficientes de correlación del depósito de Mina Victoria (1).

Presencia de Indio y Germanio en Esfalerita de depósitos minerales de Cataluña

<i>El Molar</i>	<i>Sb</i>	<i>Sn</i>	<i>Cd</i>	<i>In</i>	<i>S</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>As</i>	<i>Se</i>	<i>Bi</i>	<i>Ge</i>
Sb	1												
Sn	0	1											
Cd	-0,5865027	0	1										
In	0,85908176	0	-0,9184159	1									
S	-0,1377724	0	0,88302743	-0,6253152	1								
Pb	-0,7156691	0	-0,1459573	-0,2573302	-0,5931796	1							
Zn	0,88988986	0	-0,1524447	0,53100005	0,32922307	-0,9554776	1						
Cu	0,9980463	0	-0,5347524	0,82542439	-0,0756203	-0,7579085	0,91665252	1					
Fe	0,06463654	0	0,77034408	-0,45524	0,9794876	-0,7432373	0,51274092	0,12685829	1				
As	0,84782191	0	-0,9267495	0,99976654	-0,6420307	-0,2363908	0,51256693	0,81303426	-0,4743719	1			
Se	0,47682717	0	0,43228087	-0,0402709	0,80492126	-0,9551767	0,82530054	0,53081417	0,90797943	-0,061851	1		
Bi	0,45025646	0	-0,987278	0,84382723	-0,9464174	0,30140143	-0,0066401	0,39358962	-0,8619291	0,85522487	-0,5701613	1	
Ge	0,19092734	0	0,68306823	-0,3384005	0,945939	-0,8222319	0,61768802	0,25188366	0,9918924	-0,3586537	0,95386653	-0,7905074	1

Tabla 8. Coeficientes de correlación del depósito de El Molar.

<i>Vilaller</i>	<i>Sb</i>	<i>Sn</i>	<i>Cd</i>	<i>In</i>	<i>S</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>As</i>	<i>Se</i>	<i>Bi</i>	<i>Ge</i>
Sb	1												
Sn	-0,2902928	1											
Cd	-0,6867613	-0,4579568	1										
In	0,10369245	-0,295716	0,01270487	1									
S	-0,2002552	-0,1755569	0,51053079	-0,6724233	1								
Pb	0,00682299	0,33094163	-0,4623299	0,16377507	-0,8087341	1							
Zn	0,80151281	0,29196023	-0,9664882	-0,1392846	-0,3700646	0,38003311	1						
Cu	0,11469069	0,88541793	-0,6990057	-0,1644527	-0,1916908	0,14767203	0,55745973	1					
Fe	-0,5492385	-0,0680293	0,70568552	-0,6390789	0,92488519	-0,6530135	-0,6173916	-0,2542499	1				
As	-0,6845909	-0,3345024	0,96414898	-0,0892564	0,6597458	-0,6368303	-0,9393987	-0,5277398	0,81600407	1			
Se	0,24067553	-0,533314	0,07643807	-0,3004256	0,03478014	0,32114151	0,11946958	-0,6463558	0,01587713	-0,1068279	1		
Bi	-0,3847968	-0,3976195	0,45451831	0,57163827	-0,4916013	0,46183847	-0,5048685	-0,6460967	-0,2373538	0,22190674	0,32929386	1	
Ge	-0,4541131	-0,1530358	0,69353386	0,02720021	0,65465644	-0,8624358	-0,7172832	-0,1395674	0,68370148	0,84246573	-0,5401039	-0,155493	1

Tabla 9. Coeficientes de correlación del depósito de Vilaller.

Presencia de Indio y Germanio en Esfalerita de depósitos minerales de Cataluña

Pontons	Sb	Sn	Cd	In	S	Pb	Zn	Cu	Fe	As	Se	Bi	Ge
Sb	1												
Sn	-0,3596083	1											
Cd	0,52296432	-0,0963627	1										
In	-0,3386206	-0,3540854	-0,1503474	1									
S	0,38252102	-0,0160716	0,58975741	0,14092092	1								
Pb	0,13015916	0,2049093	0,46837562	-0,3337813	0,48807832	1							
Zn	0,39564367	-0,0226886	0,5887411	0,13139929	0,99955067	0,48609839	1						
Cu	-0,2575249	-0,1494753	0,18392176	-0,3356333	-0,039921	0,52613151	-0,0437454	1					
Fe	0,20495295	-0,3462272	0,34793092	-0,4288951	0,30522342	0,49485247	0,30880787	0,83138594	1				
As	-0,2780908	0,67957622	0,0096478	0,08576807	0,32341782	0,57412122	0,31201126	-0,1385672	-0,326606	1			
Se	0,16673091	0,09513404	0,67361754	0,12434627	0,21958023	0,48945075	0,21570184	-0,0210937	-0,1909931	0,42104051	1		
Bi	0,55443789	-0,0325018	0,62414717	-0,6003333	0,43741227	0,29545424	0,45382954	0,28022624	0,60839738	-0,3237616	0,04047676	1	
Ge	0,74806466	-0,5426583	0,44220693	-0,1964191	0,49377609	-0,0365362	0,51040411	0,01278274	0,52666776	-0,5962401	-0,2021125	0,75962563	1

Tabla 10. Coeficientes de correlación del depósito de Pontons.

Bossòst	Sb	Sn	Cd	In	S	Pb	Zn	Cu	Fe	As	Se	Bi	Ge
Sb	1												
Sn	0,00631464	1											
Cd	-0,9948672	-0,1074694	1										
In	-0,4458235	-0,8979182	0,5341118	1									
S	-0,059523	-0,9985829	0,16022728	0,92007051	1								
Pb	0,53831406	0,84612677	-0,6208277	-0,9943511	-0,8732921	1							
Zn	0,98767415	0,16275769	-0,9984432	-0,5804363	-0,2150358	0,6635886	1						
Cu	0,83028994	0,56256357	-0,8824242	-0,869042	-0,6057648	0,91664486	0,9072917	1					
Fe	0,98076757	-0,1889822	-0,9559834	-0,2625402	0,13645505	0,36347471	0,93812853	0,70554182	1				
As	0,00631464	1	-0,1074694	-0,8979182	-0,9985829	0,84612677	0,16275769	0,56256357	-0,1889822	1			
Se	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1		
Bi	-0,0706985	0,99703141	-0,0306004	-0,861362	-0,9915209	0,80257753	0,08630524	0,49723684	-0,2640297	0,99703141	0	1	
Ge	0,35773211	0,93606459	-0,4503889	-0,995371	-0,9534618	0,9795473	0,49948867	0,81747122	0,16858886	0,93606459	0	0,90619645	1

Tabla 4. Coeficientes de correlación del depósito de Bossòst.

Presencia de Indio y Germanio en Esfalerita de depósitos minerales de Cataluña

<i>Sant Julià de Llor</i>	<i>Sb</i>	<i>Sn</i>	<i>Cd</i>	<i>In</i>	<i>S</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>As</i>	<i>Se</i>	<i>Bi</i>	<i>Ge</i>
Sb	1												
Sn	-0,9377396	1											
Cd	0,95396237	-0,9987444	1										
In	0,33062071	0,01776981	0,03234016	1									
S	0,76703315	-0,9421327	0,92415572	-0,3519288	1								
Pb	0	0	0	0	0	1							
Zn	0,70745017	-0,9088905	0,88685773	-0,4331198	0,9961023	0	1						
Cu	0,80769696	-0,5526191	0,5936766	0,8234824	0,24123995	0	0,15469927	1					
Fe	0,16650984	0,18634721	-0,1368951	0,98564018	-0,5049319	0	-0,5790993	0,71585644	1				
As	0,56537613	-0,2436789	0,29195838	0,96537271	-0,0955569	0	-0,1829863	0,94297247	0,90745906	1			
Se	-0,9491761	0,78075656	-0,8110777	-0,6108628	-0,5261063	0	-0,4490441	-0,95222	-0,4683989	-0,7962541	1		
Bi	-0,7329983	0,92363216	-0,9032718	0,39963236	-0,9986749	0	-0,9993217	-0,1909781	0,54868283	0,14665688	0,48164491	1	
Ge	0,36974061	-0,0239956	0,0740466	0,99912782	-0,3125367	0	-0,3951054	0,84645438	0,97772955	0,97542394	-0,6433901	0,36100665	1

Tabla 5. Coeficientes de correlación del depósito de Sant Julià de Llor.

<i>MV-2</i>	<i>Sb</i>	<i>Sn</i>	<i>Cd</i>	<i>In</i>	<i>S</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>As</i>	<i>Se</i>	<i>Bi</i>	<i>Ge</i>
Sb	1												
Sn	-0,896	1											
Cd	-0,95	0,9896	1										
In	-0,8	0,449	0,5729	1									
S	0,8536	-0,996	-0,973	-0,37	1								
Pb	0,7488	-0,376	-0,505	-0,997	0,2939	1							
Zn	0,4788	-0,819	-0,728	0,1443	0,866	-0,223	1						
Cu	0,9959	-0,852	-0,918	-0,851	0,803	0,8057	0,3974	1					
Fe	0,8172	-0,475	-0,597	-1	0,3974	0,9939	-0,115	0,866	1				
As	0,3128	-0,703	-0,593	0,3202	0,7618	-0,395	0,9836	0,2256	-0,292	1			
Se	-0,42	-0,028	0,116	0,8805	0,1147	-0,916	0,596	-0,5	-0,866	0,7309	1		
Bi	0,8346	-0,993	-0,965	-0,337	0,9994	0,2598	0,8832	0,7813	0,3646	0,7843	0,1498	1	
Ge	-0,84	0,5113	0,6296	0,9975	-0,435	-0,989	0,0737	-0,886	-0,999	0,2521	0,8447	-0,403	1

Tabla 6. Coeficiente de correlación del depósito de Mina Victòria (2)

Presencia de Indio y Germanio en Esfalerita de depósitos minerales de Cataluña

<i>Bellmunt</i>	<i>Sb</i>	<i>Sn</i>	<i>Cd</i>	<i>In</i>	<i>S</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>As</i>	<i>Se</i>	<i>Bi</i>	<i>Ge</i>
Sb	1												
Sn	1	1											
Cd	-1	-1	1										
In	-1	-1	1	1									
S	-1	-1	1	1	1								
Pb	1	1	-1	-1	-1	1							
Zn	1	1	-1	-1	-1	1	1						
Cu	1	1	-1	-1	-1	1	1	1					
Fe	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1				
As	#iDIV/0!	#iDIV/0!	#iDIV/0!	#iDIV/0!	#iDIV/0!	#iDIV/0!	#iDIV/0!	#iDIV/0!	#iDIV/0!	1			
Se	#iDIV/0!	#iDIV/0!	#iDIV/0!	#iDIV/0!	#iDIV/0!	#iDIV/0!	#iDIV/0!	#iDIV/0!	#iDIV/0!	#iDIV/0!	1		
Bi	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	#iDIV/0!	#iDIV/0!	1	
Ge	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	#iDIV/0!	#iDIV/0!	-1	1

Tabla 7. Coeficientes de correlación del depósito de Bellmunt del Priorat. Da error por que no hay correlación entre ellos, ya que tiene muchas concentraciones nula.

<i>Port-Bou</i>	<i>Sb</i>	<i>Sn</i>	<i>Cd</i>	<i>In</i>	<i>S</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>As</i>	<i>Se</i>	<i>Bi</i>	<i>Ge</i>
Sb	1												
Sn	-1	1											
Cd	-1	1	1										
In	1	-1	-1	1									
S	1	-1	-1	1	1								
Pb	1	-1	-1	1	1	1							
Zn	1	-1	-1	1	1	1	1						
Cu	1	-1	-1	1	1	1	1	1					
Fe	1	-1	-1	1	1	1	1	1	1				
As	1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	1			
Se	-1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1		
Bi	-1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	
Ge	1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	1

Tabla 15 Coeficientes de correlación del depósito de Port-Bou.

Presencia de Indio y Germanio en Esfalerita de depósitos minerales de Cataluña

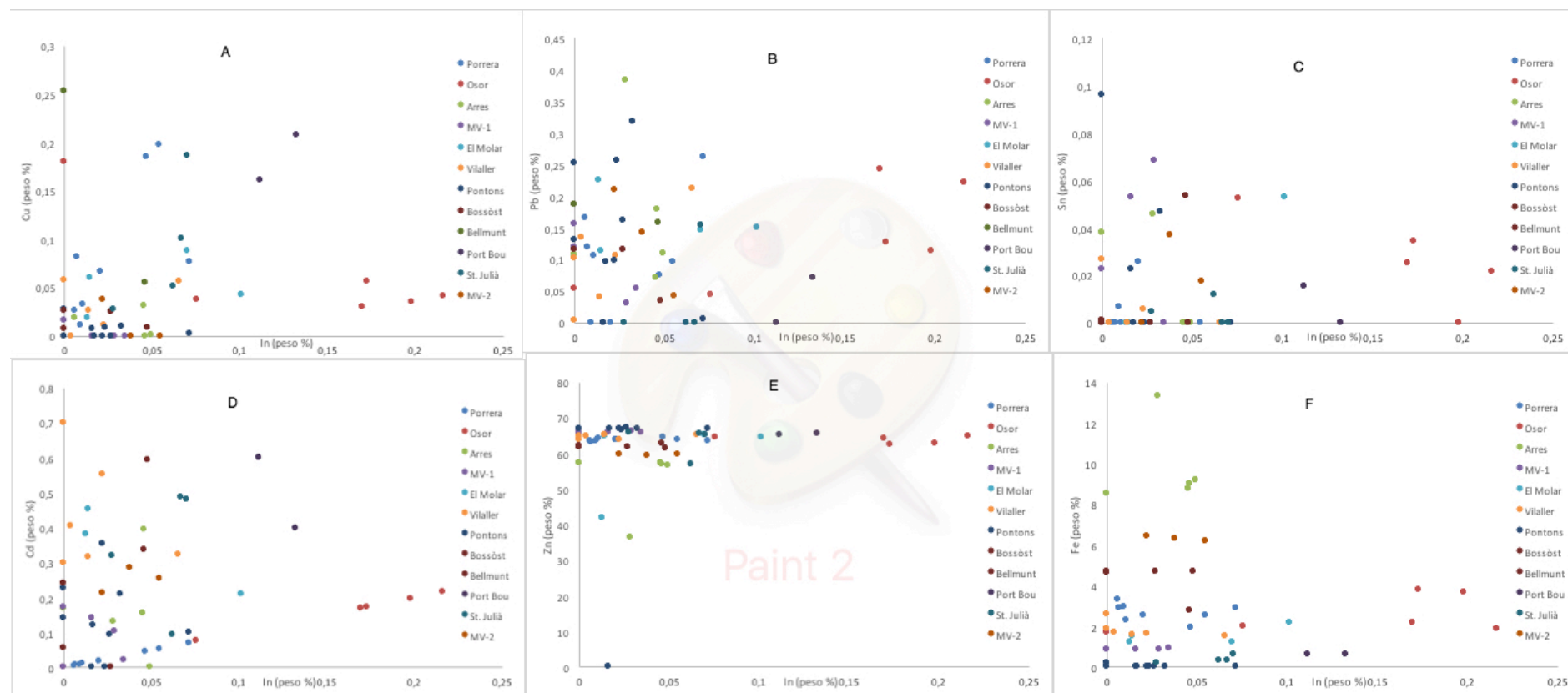


Figura 6. Gráficas generales de la correlación del In con otros elementos de los propios depósitos. A: Relación Cu/In. En general la correlación es nula. Se observa una correlación fuerte y positiva en Porrera y Port-Bou, también Osor. B: Relación Pb/In. La correlación es mayor que en el anterior. En MV2 la correlación es negativa y fuerte, en cambio en Osor es positiva. C: Relación Sn/In. El conjunto está en el eje del In, por lo que es independiente del Sn. Hay algún caso claro, pero aislado, de algunas muestras como las de MV-1, donde se observa una relación positiva y fuerte. Osor es negativo y no muy fuerte. D: Relación Cd/In. En general siguen siendo independientes, pero no tanto como en el caso anterior. Se observa una clara correlación positiva pero débil, en el depósito de Porrera, también en el de Osor. E: Relación Zn/In. La relación es positiva en la mayoría de los casos, y fuerte en general. Arres de Las tiene correlación positiva y alta, al igual que Osor y varios depósitos más. F: Relación Fe/In. Es una relación débil, ya que se amontonan todos cerca del 0. Algunos depósitos como Arres de Las tiene una correlación fuerte y positiva. Osor es débil y negativa.

Presencia de Indio y Germanio en Esfalerita de depósitos minerales de Cataluña

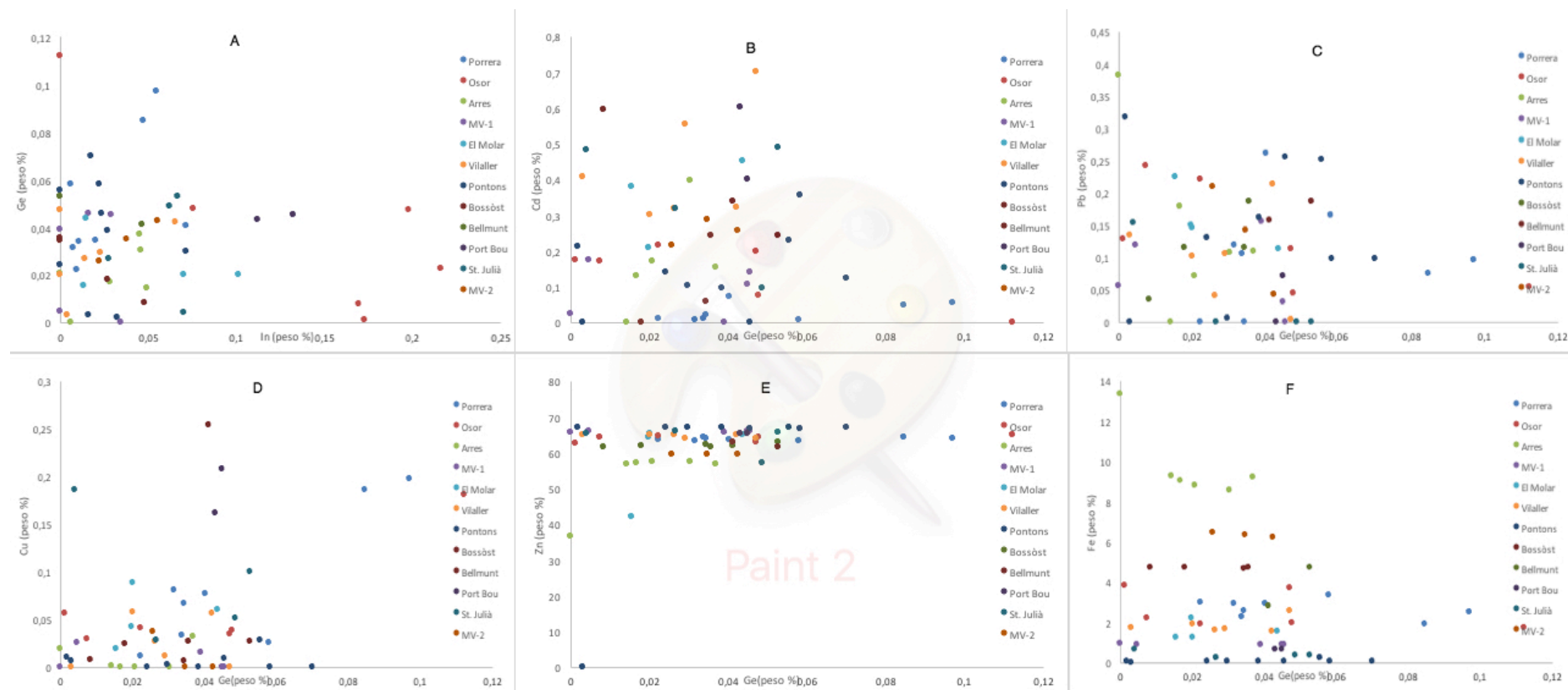


Figura 7. Gráficas generales de la correlación del Ge con otros elementos de los propios depósitos. A: Relación Ge/In. Se ve una relación mediana entre ellos. Hay depósitos como Porrera que es claramente positiva y fuerte, o Osor que es negativo. B: Relación Cd/Ge. No hay relación en general, todos los puntos están dispersos. C: Relación Pb/Ge. Hay depósitos en los que son independientes y otros como Porrera, que se ve una relación positiva. D: Relación Cu/Ge. En general es independiente, ya que muchos de los puntos se encuentran en la recta de 0 o muy cerca. Algún depósito como Porrera se aprecia que es fuerte y positiva, igual que Port-Bou. E: Relación Zn/Ge. Mismo caso que con In. Es positiva en la mayoría de los casos, y fuerte en general. F: Relación Fe/Ge. Porrera es positiva pero débil. MV2 tiene una correlación negativa, igual que Arres de La

10. DISCUSIÓN

La concentración de Bi de las muestras, en los depósitos de Bellmunt, Vilaller y Port-Bou, son valores normales, tal como indica L.Ye et al., 2011, de los depósitos chinos, valores que van desde 0,07 hasta 0,09 % peso de Bi. En los demás depósitos es mayor a 1 ppm, normal dentro de los depósitos que son de tipo skarn (L. Ye et al., 2011).

Se encuentran valores altos de Cd en sulfuros masivos, más altos que en los skarn (L. Ye et al., 2011). Los valores más altos los encontramos en Bellmunt (4518 ppm), Sant Julià (4887 ppm), el Molar (4582 ppm), estos tres son depósitos de sulfuros masivos, en Bossòst (5950 ppm), Vilaller (7013 ppm), Port-Bou (6009 ppm).

Los valores de Cd los podemos relacionar con los del alto contenido de Fe de la esfalerita oscura de los depósitos tipo MVT. Cuando el contenido de Fe es alto, el de Cd es bajo (L. Ye et al, 2011, Seifert et al, 2006), que en el caso de Arres de Las contiene 13'32 % de Fe y 0'39% de Cd, donde ocurre lo mismo.

El Cu no se correlaciona con concentraciones similares de Sb, en la mayoría de los casos. En los depósitos estudiados hay concentraciones que van desde los 0'02 hasta los 0'2 % peso (200-2000 ppm de Cu).

El Fe es constante dentro de un conjunto de depósitos de la misma zona. Por ejemplo los depósitos que son del Priorat, polimetálicos de Cu-Pb-Zn, tienen una concentración de Fe que varía de 2,18-3,82 % en peso. Esto no pasa por ejemplo en los de la Vall d'Aran, que son de Pb-Zn y varían de 0,38 a 13,32% en peso de Fe. Dentro de un mismo depósito varía de 8,54-13,32% en peso.

Este último valor de 13'32 % en peso, indica que existe una esfalerita rica en Fe, que a su vez implica un bajo contenido en In. Esto se ve reflejado en el caso de Arres de Las, la correlación Fe/Zn (-0,99) implica que cuando hay mucho Fe hay poco Zn, y a la vez influye en el contenido In/Zn (0,48). Por lo tanto, como la relación entre Fe/Zn es inversa y la de In/Zn es directa, la relación Fe/In es inversa también (-0,47).

En el caso de Mina Victòria 1 y Pontons, Port-Bou y Sant Julià de Llor el contenido en Fe es muy bajo, por lo que las esfaleritas que se encontraran serán de tonos más claros, tipo acaramelados, marrones, que las oscuras, casi negras, de las que tienen un alto contenido en Fe.

El Ge en todos los depósitos va de 0'036 hasta 0,112 % en peso, parecido a los depósitos de China, donde los valores son superiores a 300 ppm en los MVT.

El contenido que hay en los depósitos estudiados es semejante a los que existen en México, que tienen una cantidad de Ge de 515-960 ppm. Las esfaleritas bajas en Fe contienen menos Ge que las altas en Fe. Esto pasa igual que en las esfaleritas de los depósitos estudiados, como el caso de Arres de Las, con una media de 9,695 % en peso de Fe y 0,0197% de Ge. El caso contrario se ve en MV-1, donde el Fe es de 0,8929 % en peso y el Ge de 0,068 % en peso. También está el caso de las Otavi Mountain Land, Namibia, donde la media de Ge es de 8 - 427 ppm, semejante a los resultados de este trabajo.

El In en todos los depósitos hay valores de concentraciones por encima de los valores encontrados en China (máximo de 5,6 ppm, L. Ye et al., 2011), hay un máximo de 1011 ppm en El Molar y 1326 ppm en Port-Bou.

Comparando los valores tan altos de El Molar y Potosí, son valores que podemos encontrar en alguna mina de Bolivia, como en Huari Huari, que llega a haber hasta 3080 ppm. En Japón también se encuentran depósitos que llegan a tener hasta 1030 ppm de In, como en Toyoha. En este depósito, el In en la esfalerita alcanza un 8,86 % en peso, mucho más elevado que el 0,13% de Port-Bou. En China, Dulong y Dachang, no llegan a las 500 ppm.

Las concentraciones de Pb varía entre los depósitos de un mismo lugar, que van de 0,0330 a 0,38 % peso. Por ejemplo los del Priorat, se mueven entre 0,15-0,26 % en peso. En cambio en la Mina Victòria varían incluso en orden de magnitud, 0,03-0,38% en peso.

Que haya concentraciones altas es normal, ya que se le atribuye a la galena que pueden contener los depósitos, incluso de alguna inclusión fluida que pueda haber acompañando la esfalerita.

Respecto a los depósitos de la zona del Priorat, son los que menos proporción contienen, hasta un máximo de 1200 ppm. Los de la Vall d'Aran son los que más contienen, de un mínimo de 400 ppm hasta más de 2000 ppm.

El Sb es atribuible a inclusiones (L. Ye et al., 2011) y se correlaciona con el Cu. Lo hace proporcionalmente con el Cu de El Molar (0,99), Vilaller, Bossòst (0,89), Sant Julià de Llor (0,80), Osor. En las demás lo hace inversamente.

Una correlación positiva Sb/Pb, como por ejemplo en Porrera (0,84) y Bossòst (0,53), implica que el sulfuro Sb y galena, se forman al mismo tiempo (Ishihara et al., 1990).

Se puede comparar los valores de Se con los de China (L. Ye et al., 2011), que indican que los valores son bajos, del rango de 0,0002 % en peso. En los depósitos estudiados la concentración varía de 0-0,19% en peso. Además, Fe/Se tiene una correlación inversa en la mayoría de los depósitos. En Arres de Las, con un contenido de 9,69% en peso de Fe, hay una concentración de Se de 0,016.

El Sn a su vez, tiene unas concentraciones bajas en todas las muestras, desde 0 en muchas muestras, hasta 0,09 % en peso. No hay relación, simplemente está presente en inclusiones o como mineral de Sn (L. Ye et al., 2011).

10.1. Comparativa In y Ge con el resto de depósitos

Dentro de lo que cabe, los depósitos que se han estudiado tienen una concentración de In y Ge elevada si los comparamos con los datos que hay en este momento.

Los resultados que se han obtenido de estos estudios han dado por hecho que los depósitos que más contenido de In tienen son los de tipo filón, como es el caso de El Molar, donde se alcanza una cantidad de 0,10% en peso de In, aunque le supera el depósito de Port-Bou, alcanzando la cantidad de 0,13% de In en peso.. Esto se espera si se compara directamente con la bibliografía, ya que los depósitos polimetálicos de Argentina como el Huari Huari o incluso de Bolivia, alcanza unos valores que multiplican por 5 a estos. Que tengan tanta cantidad de indio tiene que deberse a que son filones

que contienen una cantidad muy elevada de Sn, ya que se sabe que la relación Sn/In es proporcional y fuerte, por lo que si en el depósito encontramos grandes cantidades de Sn, esperamos también encontrar In.

Este caso ocurrirá siempre que la esfalerita que transporte a este indio sea una de tipo rica en Fe. En otros casos, por ejemplo en los depósitos de China, hay una correlación positiva entre el contenido de Fe/Sn/Cu, hay una correlación negativa entre Fe/In, que es lo que pasa en los depósitos de El Molar y Port-Bou y también en Pontons.

Esfalerita rica en Fe la encontramos en los depósitos de Arres de Las, Osor, Bossòst, Mina Victòria-2. En cambio la pobre en Fe se encuentra en Sant Julià de Llor, Mina Victòria-1, Pontons y Port-Bou.

Para el caso del Ge, los depósitos donde más concentración encontramos es en el skarn de Porrera (0,09%) y el filón de Osor (0,11%). Según la bibliografía, en el skarn deberíamos esperar que la concentración de Ge fuese baja, al contrario que en los MVT, ya que el Ge se enriquece en las mismas bandas que lo hace el Fe.

De nuevo tenemos la relación del Fe con el Ge. En los depósitos MVT de México, la esfalerita rica en Fe es portadora de más cantidad de Ge que no la baja, igual que en el caso de Francia.

Que exista esta variabilidad dentro de un mismo tipo de depósito y que coincida algún resultado de los depósitos estudiados con los de la bibliografía y que no se tengan los resultados esperados, se debe también al número de muestras que se han estudiado, han sido insuficientes para poder corroborar y validar la comparativa con los demás depósitos.

11. CONCLUSIONES

- El In se encuentra principalmente en la esfalerita de color oscuro. Los valores presentes en los depósitos catalanes de Port-Bou y El Molar, son de un 0,2% de In en peso de la esfalerita, siendo ya valores significativos.
- El contenido de Fe en la esfalerita se correlaciona inversamente con el Zn en la mayoría de muestras.
- El In es constante en la mayoría de depósitos menos en Port-Bou y El Molar, donde su contenido es elevado.
- Los valores de In más elevado corresponden a los depósitos con bajo contenido en Fe.
- La cantidad de Cd en la esfalerita rica en Fe es menor que en la baja en Fe.
- (In y Cu) aumentan cuando lo hace (Fe y Cd). Esto da a entender que en la red cristalina se producen las siguientes sustituciones:
 - $(2\text{Zn}^{2+}) \leftrightarrow (\text{Fe}^{2+}, \text{Cd}^{2+})$
 - $(2\text{Zn}^{2+}) \leftrightarrow (\text{Cu}^+, \text{In}^{3+})$
- El mayor contenido en In de los depósitos estudiados, se encuentra en los depósitos de tipo polimetálico de El Molar, como los Bolivia, Alemania y China, y en los filones de Pb-Ba de Port-Bou.
- La cantidad de Ge se asemeja a la de otros depósitos importantes del mundo de este metal, por lo que se concluye que hay suficiente cantidad.
- El Ge se relaciona inversamente proporcional con el Fe. Al igual que en el caso del In, será mayor en la esfalerita baja en Fe.
- A partir de las gráficas de correlación no se saca nada en claro, ya que en los datos en bruto hay una variabilidad muy grande, lo que explica que la correlación entre los diferentes elementos del depósito no sea clara.
- A nivel mundial, los sistemas epitermales polimetálicos son depósitos que tienen una mayor concentración de In y Ge.
- Teniendo en cuenta que los resultados han sido bastante satisfactorios, se recomendaría hacer un estudio más exhaustivo de los depósitos donde hay picos significativos de metal, tanto de In como de Ge, ya sea el caso de El Molar o Port-Bou para el caso del In, y de Porrera y Osor para el caso del Ge. En estos cuatro depósitos se valoraría el contenido que han dado los análisis con el material de rechazo en escombreras o incluso la apertura o reapertura de alguna mina de la zona donde poder explotarlo.

12. BIBLIOGRAFÍA

- Alfantazi, A.M, Moskalyk, R.R, 2003. *Processing of indium: a review*. Minerals Engineering 16, 687-694.
- Alfonso, P, Canet, C, Melgarejo, J.C, Mata-Perelló, J.M, Fallick, A.E, 2012. *Stable isotope geochemistry of the Ulldemolins Pb-Zn-Cu deposit (SW Catalan Coastal Ranges, Spain)*. Geológica Acta, Vol. 10, nº 2, 145-157.
- Álvarez-Pérez, A, Campá-Viñeta, J.A, Montoriol-Pous, J, 1976. *Mineralogénesis de los yacimientos del área de Bossost (Vall d'Aran, Lérida)*. Acta Geológica Hispánica, t. XIII, núm., 4-6, págs. 123-126.
- Andersen, J, Stickland, R, Rollinson, G, Shail, R, 2016. *Indium mineralisation in SW England: Host parageneses and mineralogical relations*. Ore Geology Reviews 78, 213-238.
- Andreu, A, Calvet, F, Font, Viladevall, M, 1987. *Las mineralizaciones de Pb-Zn-Ba en el Muschelkalk Inferior de los Catalánides*. Cuadernos de Geología Ibérica, Vol. 11, 779-775.
- Ayora, C., Soler, A., Melgarejo, J.C., 1990. *The Hercynian ore deposits from the Catalan Coastal Ranges*. Acta Geologica Hispanica, V. 25, nº 1-2 , págs. 65-73.
- Belissant, R, Boiron, M, Luais, B, Cathelineau, M, 2014. *LA-ICP-MS analyses of minor and trace elements and bulk Ge isotopes in zoned Ge-rich sphalerites from the Noailhac- Saint-Salvy deposit (France): Insights into incorporation mechanisms and ore deposition processes*. Geochimica et Cosmochimica Acta 126, 518-540.
- Belissant, R, Muñoz, M, Boiron, M.C, Luais, B, Mathon, O, 2016. *Distribution and oxidation state of Ge, Cu and Fe in sphalerite by μ -XRF and K-edge μ -XANES: insights into Ge incorporation, partitioning and isotopic fractionation*. Geochimica et Cosmochimica Acta 177, 298-314.
- Benzaazoua, M, Marion, P, Pinto, A, Migeon, H, Wagner, F.E, 2003. *Tin and indium mineralogy within selected samples from the Neves Corvo ore deposit (Portugal): a multidisciplinary study*. Mineral Engineering 16, 1291-1302.
- Bonnet, J, Cauzid, J, Testemale, D, Kieffer, I, Proux, O, Lecomte, A, Bailly, L, 2017. *Characterization of Germanium Speciation in Sphalerite (ZnS) from Central and Eastern Tennessee, USA, by X-ray Absorption Spectroscopy*. Minerals 7, 79.
- BRITISH GEOLOGICAL SURVEY. 2017. *World mineral production 2011-15*.
- Butterman, W.C, Jorgenson, J, 2004, *Mineral Commodity Profile: Germanium*. U. S. Geological Survey Open-File Report 2004-1218.
- Carvalho, J.R.S., Relvas, J.M.R.S., Pinto, A.M.M., Marques, F., Rosai, C.J.P., Pacheco, N., and Fonseca, R., 2014. *New insights on the metallogenesis of the Neves Corvo deposit: mineralogy and geochemistry of the zinc-rich Lombador orebody*. Goldschmidt Abstracts, 2014, 353, 8-13 June, Sacramento, California.
- Castroviejo, R, Moreno, F, 1983. *Estructura y metalogenia del campo filoniano de Cierco (Pb-Zn-Ag), en el Pirineo de Lérida*. Boletín Geológico y Minero. T. XCIV-IV, 291-320.

- Cook, J, Ciobanu, C .L, Williams, T, 2011. *The mineralogy and mineral chemistry of indium in sulphide deposits and implications for mineral processing*. Hydrometallurgy 108, 226-228.
- Cook, N .J, Sundblad, K, Valkama, M, Nygard, R, Ciobanu, C.L, Danyushevsky, L, 2011. *Indium mineralisation in A-type granites in southeastern Finland: Insights into mineralogy and partitioning between coexisting minerals*. Chemical Geology 284, 62-73.
- Cook, N.J, Etschmann, B, Ciobanu, C.L, Geraki, K, Howard, D.L, Williams, T, Rae, N, Pring, A, Chen, G, Johannessen, B, Brugger, J, 2015. *Distribution and Substitution Mechanism of Ge in a Ge-(Fe)-Bearing Sphalerite*. Minerals 5, 117-132.
- Crespo, J,L, Michel, B, 1980. *Estudio Geológico de los yacimientos minerales del macizo catalán entre Bellmunt de Ciurana y Mola, Priorato (Tarragona)*. Studia Geologica Salmanticensia, XVI, 123-149.
- Dill, H.D, Garrido, M.M, Melcher, F, Gomez, M.C, Weber, B, Luna, L.I, Bahr, A, 2013. *Sulfidic and non-sulfidic indium mineralization of the epithermal Au-Cu-Zn-Pb-Ag deposit San Roque (Provincia Rio Negro, SE Argentina) –with special reference to the “indium window” in zinc sulfide*. Ore Geology Reviews 51, 103-128.
- Danyushevskiy, L, 2011. *Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICPMS study*. Ore Geology Reviews 39, 188-217.
- Escuder, R, Falgàs, E, *Geòtop 309- Mines de Bellmunt del Priorat*. Direcció General de Medi Ambient, Generalitat de Catalunya.
- European Commission, 2014 Report on Critical Raw Materials for the EU: Report of the Ad hoc Working Group on defining critical raw materials. European Commission, Brussels, Belgium. Grill, R., Gnadenberger, A., 2005. *Niobium as mint metal: Production-properties-processing*. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 24, 275–282.
- Figueiredo, M, Pereira da Silva, T, Oliveira, D, Rosa, D, 2012. *Indium-Carrier Minerals in Polymetallic Sulphide Ore Deposits: A Crystal Chemical Insighth into an Indium Binding State Supported by X-ray Absorption Spectroscopy Data*. Minerals 2, 426-434.
- Frenzel, O, Hirsch, T, Gutzmer, J, 2016. *Gallium, germanium, indium, and other trace and minor elements in sphalerite as a function of deposit type – A meta-analysis*. Ore Geology Reviews 76, 52-78.
- Gaskov, I.V, Vladimirov, A.G, Khanchuk, A.I, Pavlova, G.A, Gvozdev, V.I, 2017. *Distribution of Indium in ores of some base metal and Tin-sulfide deposits in Siberia and the Russian Far East*. Geology of Ore Deposits vol. 59, Nº1, 56-67.
- George, L.L, Cook, N.J, Ciobanu, C.L, 2016. *Partitioning of trace elements in co-crystallized sphalerite-galena-chalcopyrite hydrothermal ores*. Ore Geology Reviews 77, 97-116.
- Goonan, T. G., 2012. *Materials flow of indium in the United States in 2008 and 2009*. U.S. Geological Survey Circular 1377, 12 p., available at <http://pubs.usgs.gov/circ/1377/>.

- Guerrero, E. 2014. *Treball fi de grau: Mineralització i Cartografia dels Filons Ba-F-Pb-Zn de la Mina Juanita (Serra de Collserola, Barcelona): Interpretació del Jaciment dins del Sistema Varisc Europeu*. UAB.
- Höll, R, Kling, M, Schroll, E, 2007. *Metallogenesis of germanium- A review*. Ore Geology Reviews 30, 145-180.
- Ishihara, S, Murakami, H, Marquez-Zavalia, M.F, 2010. *Inferred Indium Resources of the Bolivian Tin-Polymetallic Deposits*. Resource Geology vol. 61, Nº 2: 174-191.
- Jorgenson, D, Micheal, G, 2004, *Mineral Commodity Profile: Indium*. U.S. Geological Survey Open-File Report 2004-1300.
- Jovic, S, López, L, Guido, D, Redigonda, J, Páez, G, Ruiz, R, Vidal, G.P, 2015. *Presencia de Indio en sistemas epitermales polimetálicos de Patagonia*. Revista de la Asociación Geológica Argentina, vol. 72, nº 3.
- Leach, D, Taylor, R.D, Fey, D, Diehl, S.F, Saltus, R.W, 2010. *A Deposit Model for Mississippi Valley-Type Lead-Zinc Ores. Chapter A of Mineral Deposits Models for Resource Assessment*. Scientific Investigation Report 2010-5070-A. USGS.
- Liesa, M y Ayora, C, 1984. *Elements traça en esfalerites i galenes del dipòsit de Cierco (Pb-Zn), Alta Ribagorça, Pirineu Central*. Acta Geológica Hispánica, t. 19, nº. 3, 199-206.
- Liu, J, Gu, X, Shao, Y, Feng, Y, Lai, J, 2016. *Indium Mineralization in Copper-Tin Stratiform Skarn Ores at the Saishitang-Rilonggou Ore Field, Qinghai, Northwest China*. Resource Geology Vol. 66, Nº 4: 351-367.
- López, L, Jovic, S.M, Guido, D.M, Vidal, C.P, Páez, G.N, Ruiz, R, 2015. *Geochemical distribution and supergene behavior of indium at the Pingüino epithermal polymetallic vein system, Patagonia, Argentina*. Ore Geology Reviews 64, 747-755.
- Mata i Perelló, J.M, 1990. *Els Minerals de Catalunya*. Institut d'Estudis Catalans.
- Melcher, F, Oberthür, T, Rammlamair, D, 2006. *Geochemical and mineralogical distribution of germanium in the Khusib Springs Cu-Zn-Pb-Ag sulfide deposit, Otavi Mountain Land, Namibia*. Ore Geology Reviews 28, 32-56.
- Murakami, H, Ishihara, S, 2013. *Trace elements of Indium-bearing sphalerite from tin-polymetallic deposits in Bolivia, China and Japan: a femto-second LA-ICPMS study*. Ore Geology Reviews 53, 223-243.
- Murao, S, Deb, M, Furuno, M, 2008. *Mineralogical evolution of indium in high grade tin-polymetallic hydrothermal veins – A comparative study from Tosham, Haryana state, India and Goka, Naegi district, Japan*. Ore Geology Reviews 33, 490-504.
- Navarro, A, Arnó, G, Camps, V, Colomer, M, Herms, I, Cirés, J, 2016. *Incidencia ambiental de las actividades mineras en la zona del Priorat (Tarragona)*. Conference: IX Congreso Geológico de España, At Huelva (España), Volume: Geo-Temas Vol. 16.

- Paradis, S., 2015. *Indium, Germanium and Gallium in volcanic- and sediment-hosted base-metal sulphide deposits*. Symposium on critical and strategic materials. British Columbia Geological Survey Paper 2015-3.
- Qian, Z, Xinzhi, Z, Jiayong, P, Shuxun, S, 1998. *Geochemical Enrichment and mineralization of Indium*. Chinese Journal of Geochemistry vol. 17, Nº 3.
- Roqué, C, Pallí, L, 1994. *Las formas graníticas de los macizos de Les Gavarres y de Begur (Girona)*. Unidad de Geología. Universidad de Girona.
- Saini-Eidukat, B, Melcher, F, Lodziak, J, 2009. *Zinc-germanium ores of the Tres Marias Mine, Chihuahua, Mexico*. Miner Deposita 44, 363-370.
- Schwarz-Schampera, U, Herzig, P.M, 2002. *Indium: Geology, Mineralogy, and Economics. Freiberg, Germany*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 263 p. ISBN: 3-540-43135-7.
- Seifert, T, Sandmann, D, 2006. *Mineralogy and geochemistry of indium-bearing polymetallic vein-type deposits: Implications for host minerals from the Freiberg district, Eastern Erzgebirge, Germany*. Ore Geology Reviews 28, 1-31.
- Sinclair, W.D, Kooiman, G.J.A, Martin, D.A, Kjarsgaard, I.M, 2006. *Geology, geochemistry and mineralogy of indium resources at Mount Pleasant, New Brunswick, Canada*. Ore Geology Reviews 28, 123-145.
- Sulfuros Masivos Volcanogénicos (VMS)*. CEC, Universidad de Chile.
- Tritlla, J, Levresse, G, Corona-Esquivel, R, Banks, D, Lamadrid, H, Bourdet, J, 2006. *Depósitos de Pb-Zn-Cu-Ba-f-Sr epigenéticos estratoligados en series sedimentarias en relación con salmueras de cuenta: depósitos de tipo "Mississippi Valley" (MVT) y similares en México*. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, Tomo LVIII, núm. 1, 103-139.
- U.S Geological Survey, 2017. *Mineral commodity summaries 2017*. U.S. Geological Survey, 202 p., <http://doi.org/10.3133/70180197>.
- Valkama, V, Sundblad, K, Nygård, R, Cook, N.J, 2016. *Mineralogy and geochemistry of indium-bearing polymetallic veins in the Sarvaxviken area, Lovisa, Finland*. Ore geology Reviews 75, 206-219.
- Viladevall, M, 1979. *Estudio preliminar sobre posibilidades metalogénicas del ámbito catalán*. Acta Geológica Hispánica. Homenatge a Lluís Solé i Sabaris, t. 14, 113-116.
- Wilkinson, J.J, 2014. *Sediment-Hosted Zinc-Lead Mineralization: Processes and Perspectives*. Reference Module in Earth System and Environmental Sciences. Treatise on Geochemistry 2nd Edition. Vol.13, 219-249.
- Ye, L, Cook, N.J, Ciobanu, C.L, Yuping, L, Qian, Z, Tiegeng, L, Wei, G, Yulong, Y, Danyushevskiy, 2011. *Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A La-ICPMS study*. Ore Geology Reviews 39, 188-217.
- Yellishetty, M, Huston, D, Graedel, T.E, Werner, T.T, Reck, B.K, Mudd, G.M, 2017. *Quantifying the potential for recoverable resources of gallium, germanium and antimony as companion metals in Australia*. Ore Geology Reviews 82, 148-159.